

САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
Направление подготовки Химия

ВЫПУСКНАЯ КВАЛИФИКАЦИОННАЯ РАБОТА

Процессы испарения и термодинамические свойства
стеклообразующих расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Студент 4 курса

Ворожцов В. А.

Уровень/ступень образования:

бакалавриат

Заведующий кафедрой:

проф., д. х. н. Никольский А. Б.

Научный руководитель:

проф., д. х. н., чл.-корр. РАН Столярова В. Л.

Санкт-Петербург
2016

Оглавление

Введение	4
1 Обзор литературы	6
1.1 Актуальность изучения стеклообразующих расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	6
1.2 Процессы испарения и термодинамические свойства индивидуальных оксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	8
1.2.1 Оксид висмута (III)	8
1.2.2 Оксид фосфора (V)	14
1.2.3 Оксид кремния (IV)	18
1.3 Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и особенности её структурного описания	22
1.4 Испарение и термодинамические свойства компонентов бинарных систем: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	31
2 Экспериментальная часть	34
2.1 Описание масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена	34
2.2 Аппаратура	40
2.3 Синтез и химический анализ исследуемых образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	41
2.4 Определение температур стеклования и температур плавления образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	50
2.5 Результаты масс-спектрометрического изучения процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	54
2.5.1 Процессы испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	54
2.5.2 Определение термодинамических свойств компонентов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	59
2.6 Оценка термодинамических свойств расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по данным о химических потенциалах Bi_2O_3 методом Даркена	61
2.7 Расчёт термодинамических свойств расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по данным о свойствах соответствующих бинарных систем полуэмпирическим методом Колера	68
3 Обсуждение результатов	70
3.1 Особенности термодинамического описания расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	70

3.2 Связь полученных значений термодинамических и физико-химических свойств системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	73
3.3 Возможности полуэмпирического метода Колера для расчёта термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих расплавов на примере системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$	77
Выводы	88
Благодарности	89
Список литературы	90
Приложение А	96
Приложение Б	98
Приложение В	100
Приложение Г	104

Введение

Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах многокомпонентных оксидных систем представляет значительный интерес для развития современных подходов, необходимых для получения и эксплуатации неорганических материалов при высоких температурах. Эти данные играют важнейшую роль в различных высокотемпературных технологиях при производстве стекла и керамики, в металлургии, при напылении пленок и покрытий, при эксплуатации материалов в ядерных технологиях и других. Обладая уникальными высокотемпературными физико-химическими свойствами, оксидные материалы в настоящее время находят широкое применение в современной технике: энергетике, авиации, ракетостроении, разработке систем связи, приборостроении.

В качестве объектов настоящего исследования выбраны расплавы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Это обусловлено рядом причин. Рассматриваемые расплавы являются основой стёкол, керамики, ситаллов, шлаков. Оксид висмута (III) может рассматриваться как безопасный аналог оксида свинца (II), способный заменить последний в составе материалов для проводников, резисторов и других компонентов в электронике и микроэлектронике [1]. Интерес именно к стёклам системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ возрос в последние годы в связи с открытием явления инфракрасной люминесценции в спектральной области 1300-1500 нм [2], что может позволить создать на основе этих стёкол лазеры, обеспечивающие передачу большего объема информации в единицу времени. Следует подчеркнуть, что указанный спектральный диапазон относится к области минимальных оптических потерь в кварцевых волоконных световодах.

Создание оптоволокна – это высокотемпературный процесс, при протекании которого возможно заметное испарение компонентов системы, приводящее, в частности, к изменению содержания висмута в стёклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, определяющего их люминесцентные свойства. Ряд других материалов на основе рассматриваемой трёхкомпонентной системы, например, фоторезисторы, сцинтилляторы, стёкла для защиты от радиации, как правило, либо синтезируются, либо эксплуатируются при высоких температурах. Именно по этой причине изучение

равновесий конденсированная фаза-пар при высоких температурах в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ представляет значительный интерес для практических применений.

Процессы испарения и термодинамические свойства расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ ранее не изучались. В данной работе для исследования поведения системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при высоких температурах был использован метод высокотемпературной масс-спектрометрии (ВТМС), позволяющий идентифицировать состав газовой фазы над изучаемой системой и определять термодинамические свойства как молекулярных форм в паре, так и компонентов конденсированной фазы. С использованием метода ВТМС возможно определить, наблюдается ли селективное испарение какого-либо компонента из изучаемой многокомпонентной системы, а также при каких температурах и в каких формах происходит испарение компонентов. Полученные данные о термодинамических свойствах системы могут представлять интерес при рассмотрении высокотемпературных физико-химических процессов с участием расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при синтезе и использовании материалов на её основе, а также для развития модельных подходов для расчёта термодинамических свойств многокомпонентных оксидных расплавов.

Таким образом, цель настоящего исследования - изучение процессов испарения и термодинамических свойств стеклообразующих расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Для достижения указанной цели поставлены следующие задачи:

- идентификация газовой фазы над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$;
- определение парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами исследуемой системы;
- определение активностей компонентов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом дифференциальной масс-спектрометрии;
- определение скоростей испарения исследуемых образцов при высоких температурах;
- оценка избыточной энергии Гиббса в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом Даркена;
- рассмотрение возможностей применения полуэмпирического метода Колера для расчета термодинамических свойств трёхкомпонентных стеклообразующих расплавов на примере системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

1 Обзор литературы

1.1 Актуальность изучения стеклообразующих расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Актуальность исследования системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ обусловлена широким спектром областей применения материалов на её основе. Во-первых, Bi_2O_3 может выступать безопасным аналогом PbO в составе стёкол, эмалей, керамики. Известно, что стёкла, содержащие свинец, обладают уникальными свойствами, такими как высокие показатели преломления и низкие температуры плавления, и поэтому такие стёкла применяются, например, в оптических линзах, солнечных батареях, строительных и автомобильных стёклах и стеклянных припоях для электронных компонентов. Но высокая токсичность соединений свинца вызывает необходимость разработки новых более безопасных материалов, содержащих, например, Bi_2O_3 вместо PbO [3].

Сходство свойств свинца и висмута связано с тем, что висмут и свинец расположены рядом в Периодической системе, а ионы Bi^{3+} и Pb^{2+} имеют одинаковую электронную конфигурацию $6s^2$. Подобно оксиду свинца (II) оксид висмута принадлежит к классу «условных стеклообразователей»: не имея способности переходить в стеклообразное состояние в чистом виде, он может быть добавлен в больших количествах в обычные стеклообразующие системы: оксид кремния, бора или фосфора, где он выступает в качестве модификатора стекла при низких концентрациях и выступает в роли стеклообразователя при высоких [1].

Во-вторых, интерес представляют многокомпонентные системы, содержащие Bi_2O_3 с различными стеклообразователями, например, с оксидом фосфора (V) и оксидом кремния (IV). Уникальное сочетание свойств делает стёкла, содержащие Bi_2O_3 и SiO_2 , крайне многообещающими материалами. Они могут использоваться для создания фоторезисторов, оптических устройств для хранения данных, оптических волноводов и сцинтилляционных материалов, не уступающих по свойствам монокристаллам [4].

В-третьих, стёкла, состоящие из оксидов висмута, кремния и фосфора, значительно поглощают ионизирующее излучение [5]. Слой половинного ослабления

для этих стёкол меньше, чем для некоторых защитных бетонов и стёкол, в том числе содержащих свинец, который является основным материалом для радиационной защиты. Большим преимуществом стёкол на основе исследуемой системы по сравнению с защитными бетонами является их прозрачность в видимой области спектра.

В-четвёртых, интерес к стёклам из оксида висмута и оксида кремния возрос в последние годы, когда была показана возможность инфракрасной люминесценции таких стёкол в спектральной области 1300-1500 нм. Инфракрасную люминесценцию можно использовать при создании волоконных световодов. Растущая потребность общества в передаче информации приводит к тому, что волоконные световоды на основе кварцевого стекла, которые на сегодняшний день являются лучшими передатчиками информации на большие расстояния, достигают предела пропускной способности [6].

Одна из возможностей увеличения пропускной способности заключается в расширении спектрального диапазона передачи сигнала. В настоящее время сигнал передаётся в интервале длин волн 1530 – 1625 нм, определяемом полосой усиления эрбиевого волоконного усилителя. Наибольший интерес вызывает диапазон передачи излучения 1150 – 1530 нм, который относится к области минимальных оптических кварцевых волоконных световодов. Волоконные световоды на основе кварцевого стекла с сердцевиной, легированной висмутом, способны к инфракрасной люминесценции в спектральном диапазоне 1140 – 1550 нм. Не менее важной задачей является разработка волоконного лазера, создающего излучение в этой же спектральной области. Генерирующие излучение в инфракрасном диапазоне 1300 – 1550 нм лазеры были созданы на основе фосфоросиликатных световодов, легированных висмутом, в которых наблюдалась инфракрасная люминесценция [2].

Установлено, что положение максимума люминесценции и время свечения сильно зависят от содержания висмута в образце. В связи с этим необходимо учитывать, как меняется состав стекла, используемого для изготовления световода, при высоких температурах из-за того, что технология создания оптоволокна предполагает нагревание компонентов стекла до температур, превышающих температуру плавления оксида висмута, что может приводить к его заметному испарению. Это обстоятельство значительно усложняет расчет концентрации оксида

висмута в материале, из которого требуется изготовить сердцевину световода [7]. Именно по этой причине значительный интерес представляет изучение равновесий конденсированная фаза – пар и установление влияния высоких температур на состав и термодинамические свойства расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Другая значительная трудность, ограничивающая применение стёкол на основе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, заключается в том, что расплавы стёкол взаимодействуют со многими материалами, обычно применяемыми в качестве ёмкости для плавления исходных оксидов [8]. Более того, время гомогенизации расплава оксидов висмута и кремния велико. Вместе с высокой вязкостью расплава эти факторы затрудняют получение стекла с требуемыми высокими оптическими качествами. Частичная замена оксида кремния на оксид фосфора (V) понижает температуру плавления и вязкость расплава оксидов, что может позволить сделать рассматриваемую оксидную систему более значимой для практических применений [4].

1.2 Процессы испарения и термодинамические свойства индивидуальных оксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

1.2.1 Оксид висмута (III)

Бэн и Нокс [9] изучали испарение оксида висмута (III) масс-спектрометрическим методом с использованием времяпролётного масс-спектрометра с лазерной ионизацией. Они обнаружили в масс-спектре насыщенного пара над оксидом висмута следующие ионы: Bi^+ , BiO^+ , BiO_3^+ , Bi_2^+ , Bi_2O^+ , Bi_2O_2^+ , Bi_3^+ , Bi_3O_4^+ , Bi_4O_5^+ , Bi_4O_6^+ , Bi_5O_7^+ с преобладанием Bi^+ , Bi_3O_4^+ и Bi_5O_7^+ .

Казенас и др. в работах [10] и [11] исследовали методом высокотемпературной масс-спектрометрии испарение оксида висмута из платиновых эффузионных камер в температурных интервалах 950-1065 К и 1100-1200 К. Авторы доказали, что испарение оксида висмута происходит одновременно с полимеризацией и диссоциацией в паровой фазе. В паре над Bi_2O_3 были найдены молекулярные формы O_2 , Bi , BiO , Bi_2 , Bi_2O , Bi_2O_2 , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 , Bi_4O_4 и Bi_4O_6 . Из сравнения масс-спектров пара над оксидом висмута, полученного при испарении с открытой поверхности и из эффузионной камеры, установлено, что в равновесных условиях увеличение общего

давления пара над оксидом висмута по сравнению с неравновесными условиями обусловлено термической диссоциацией молекулярных форм пара, содержащих висмут, до O_2 и Bi .

Оценка состава газовой фазы над оксидом висмута, выполненная в работе [11], привела к следующим значениям (при 1150 К в мол. %): O_2 (20), Bi (63), BiO (8), Bi_4O_6 (3.5), Bi_2 (2.0), Bi_2O_3 (1.0). Казенас и др. предположили, что испарение оксида висмута происходит конгруэнтно и в основном по реакции:



В меньшей степени испарение протекает по уравнениям:



где формулы в квадратных скобках здесь и далее отвечают конденсированному состоянию вещества, а в круглых газообразному.

В работе [10] получены уравнения зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над оксидом висмута от температуры в температурном интервале 950-1065 К и стандартные энтальпии реакций (1), (2) и (3) при 298 К. Коэффициенты уравнения температурной зависимости парциального давления атомарного висмута в паре над Bi_2O_3 приведены в табл. 1.

В работе [12] Семёнов и Францева провели исследование состава пара над оксидом висмута масс-спектрометрическим методом с использованием платиновой эффузионной камеры в интервале температур 1000-1098 К. В паре над Bi_2O_3 были обнаружены те же молекулярные формы, что и в работе [11], за исключением Bi_2O , и молекулярная форма Bi_4O_5 . Авторы получили уравнения зависимости парциальных давлений некоторых молекулярных форм пара над Bi_2O_3 (Bi и BiO) от температуры. Коэффициенты уравнения температурной зависимости парциального давления атомарного висмута в паре над Bi_2O_3 приведены в табл. 1.

Сидоров и др. [13] и Минаева [14] изучили состав пара над оксидом висмута и определили термодинамические свойства Bi_2O_3 масс-спектрометрическим методом при испарении из платиновой эффузионной камеры в температурном интервале 1003-1240 К. Авторы как [13], так и [14] на основании измерения энергий появления ионов в масс-спектре пара над Bi_2O_3 идентифицировали те же молекулярные формы, что и в работе [11], за исключением Bi_4O_4 . Определены зависимости парциальных давлений

Таблица 1. Состав пара над Bi_2O_3 и коэффициенты А и В в уравнении $\lg p(\text{Bi}) (\text{Па}) = -A/T + B$ температурной зависимости парциальных давлений Bi над Bi_2O_3 согласно данным работ [10, 12, 13].

Автор, год, ссылка	Материал камеры	Т, К	Состав пара	$\lg p(\text{Bi}) (\text{Па}) = -A/T + B$	
				A	B
Казенас и др., 1972, [10]	Pt	950-1065	$\text{Bi}, \text{O}_2, \text{BiO}, \text{Bi}_2, \text{Bi}_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Bi}_3\text{O}_4, \text{Bi}_4\text{O}_4, \text{Bi}_4\text{O}_6$	13730	12,05
Семёнов и др., 1979, [12]	Pt	1000-1098	$\text{O}_2, \text{Bi}, \text{BiO}, \text{Bi}_2, \text{Bi}_2\text{O}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Bi}_3\text{O}_4, \text{Bi}_4\text{O}_4, \text{Bi}_4\text{O}_5, \text{Bi}_4\text{O}_6$	13880	12,18
Sidorov et al., 1980, [13]	Pt	1003-1193	$\text{O}_2, \text{Bi}, \text{BiO}, \text{Bi}_2, \text{Bi}_2\text{O}, \text{Bi}_2\text{O}_2, \text{Bi}_2\text{O}_3, \text{Bi}_3\text{O}_4, \text{Bi}_4\text{O}_6$	-	-

нескольких молекулярных форм пара над Bi_2O_3 (Bi , BiO , Bi_4O_6) от температуры над оксидом висмута.

При сопоставлении масс-спектров насыщенного пара над Bi_2O_3 , полученных при испарении из камеры Кнудсена и с открытой поверхности, были рассчитаны коэффициенты испарения Bi_2O_3 , Bi_4O_6 , Bi и O_2 [14]. Для двух первых соединений он равен 1, для третьего и четвертого 0.34. Был сделан вывод о том, что при испарении из эффузионной камеры Кнудсена в интервале температур 1003-1240 К общее давление насыщенного пара над оксидом висмута (III) увеличивается по сравнению с испарением с открытой поверхности из-за большей термической диссоциации молекулярных форм, содержащих Bi, до атомарного висмута и кислорода. С использованием полученных данных были определены энтальпия процесса испарения оксида висмута, а также впервые получены стандартные энтальпии образования следующих оксидов в газовой фазе: BiO , Bi_2O , Bi_2O_2 , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 и Bi_4O_6 .

Онияма и Волбек [15] изучали испарение оксида висмута тремя экспериментальными методами: 1) вакуумным испарением с использованием эффузионного метода Кнудсена, 2) испарением в установке для термогравиметрического анализа с высокочистым азотом в качестве газа-носителя, 3) масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Целью первого и

второго экспериментов было установление состава остатка вещества после испарения Bi_2O_3 от исходного состава. В первом и втором экспериментах образец Bi_2O_3 с известной массой был помещён в держатель из оксида алюминия. После окончания испарения изменение массы определялось взвешиванием держателя образца. Состав остатка был определён окислением образца до Bi_2O_3 в устройстве для термогравиметрического анализа потоком кислорода. Увеличение массы, зафиксированное в ходе термогравиметрического анализа, было использовано для вычисления состава остатка. Для масс-спектрометрического анализа Онияма и Волбек [15] использовали квадрупольный масс-спектрометр модели 100С с эффузионной камерой Кнудсена, изготовленной из оксида алюминия. Камеру Кнудсена нагревали печью сопротивления, регистрация температуры проводилась платино-платинородиевой термопарой. Расчёт давления пара проводился по формуле метода сравнения ионных токов с учётом коэффициента чувствительности вторичного электронного умножителя и изотопного распределения. Коэффициент чувствительности прибора определяли при испарении хлорида натрия из той же эффузионной камеры.

В масс-спектре пара над Bi_2O_3 при температуре 990-1017 К были обнаружены ионы O_2^+ и Bi^+ [15]. Ионы с несколькими атомами висмута или ионы, содержащие кислород и висмут, не были найдены. Авторы [15] предположили, что в паре существовали только молекулярные формы (O_2) и (Bi). Следует отметить, что энергии появления ионов в масс-спектре пара над Bi_2O_3 не измерялись. Авторы отметили, что на начальной стадии нагревания образца давление кислорода в масс-спектрометре сильно увеличивалось, при этом ион висмута ещё не появлялся в масс-спектре пара над Bi_2O_3 .

Другой образец оксида висмута нагревали, наблюдая высокое давление кислорода, до тех пор, пока в масс-спектре пара над Bi_2O_3 не появился ион висмута. В этот момент нагревание было остановлено, а остаток был проанализирован окислением в установке для термогравиметрического анализа в атмосфере кислорода. Отношение содержаний О к Вi в остатке было равно 1.324. Именно такой состав конденсированной фазы соответствовал появлению в масс-спектре пара над Bi_2O_3 иона висмута. На следующем этапе эксперимента авторы выдерживали образец оксида висмута при температуре 1013 К до тех пор, пока давление атомарного

висмута не стало примерно постоянным. На это потребовалось 70 минут. Нагревание остановили и определили состав остатка тем же методом окисления в установке для термогравиметрического анализа. Показано, что состав конденсированной фазы, испаряющейся конгруэнтно, отвечает мольному отношению $O/Bi = 1.23$.

Эти результаты позволили авторам [15] заключить, что конгруэнтно испаряющийся состав системы $Bi-O$ при температурах 990-1015 К соответствует мольному отношению O/Bi , равному 1.23. Любой начальный состав с более высоким содержанием кислорода испаряется инконгруэнтно с потерей кислорода. Наибольшую долю в паре над конгруэнтно испаряющимся составом оксида висмута в интервале температур 990-1017 К составляют молекулярные формы Bi и O_2 .

Асрян и др. [16] изучили термодинамические свойства системы $Bi_2O_3-SnO_2$ и масс-спектрометрическим методом определили парциальные давления молекулярных форм пара Bi , BiO , Bi_2O_3 и Bi_4O_6 над индивидуальным Bi_2O_3 при температуре 1163 К, которые приведены на рис. 1.

Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над оксидом висмута от температуры приведены на рис. 1 согласно результатам работ [10, 12, 13, 14, 16].

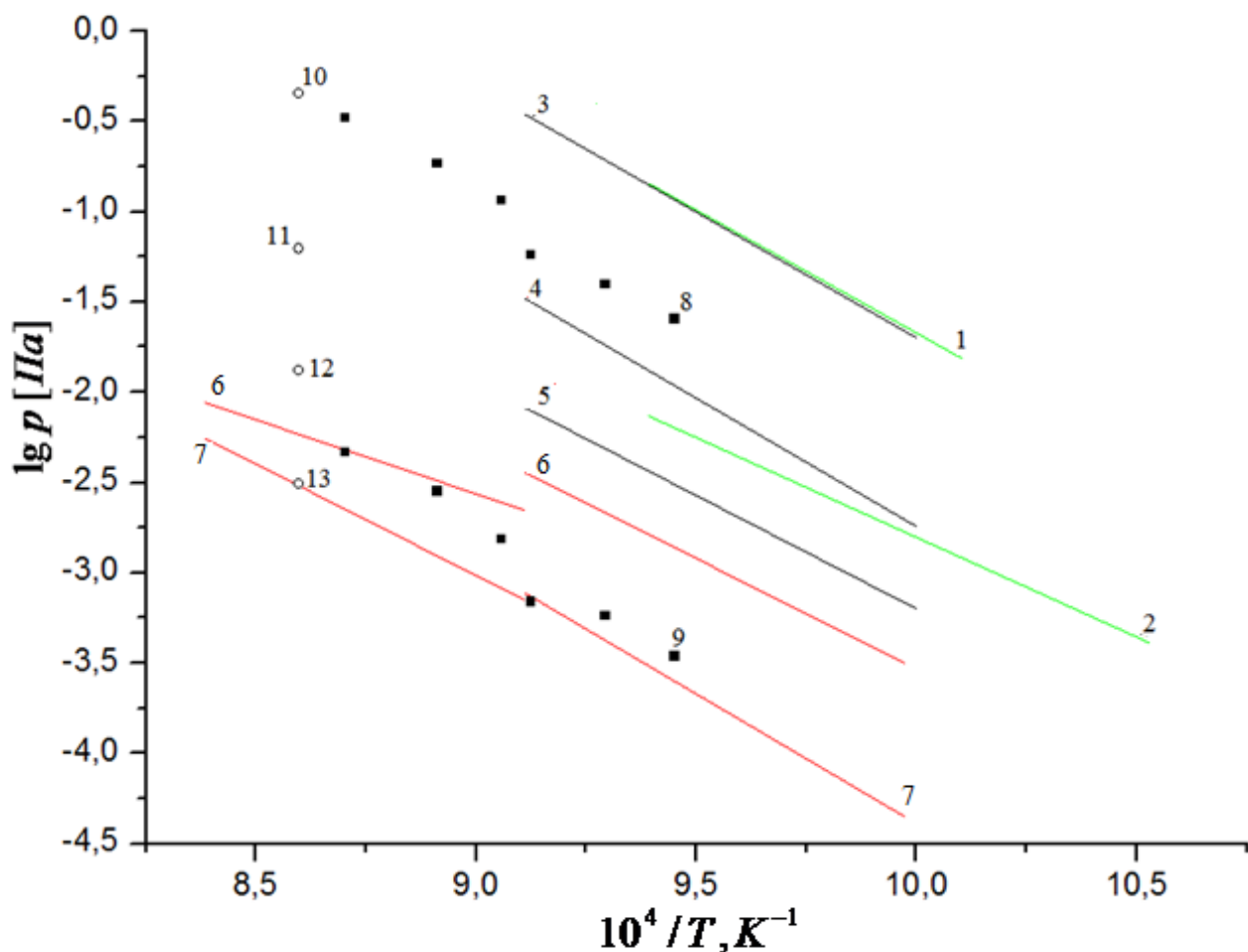


Рисунок 1. Зависимости парциальных давлений молекулярных форм пара над Bi_2O_3 от температуры: 1 – $p(\text{Bi})$ в области температур 990-1065 К [10]; 2 – $p(\text{Bi}_4\text{O}_6)$ в интервале температур 950-1065 К [10]; 3 – $p(\text{Bi})$ в интервале температур 1000-1098 К [12]; 4 – $p(\text{BiO})$ в интервале температур 1000-1098 К [12]; 5 – $p(\text{Bi}_4\text{O}_6)$ в интервале температур 1000-1098 К [12]; 6 – $p(\text{Bi}_4\text{O}_6)$ в температурных интервалах 1003-1098 К и 1098-1193 К [13]; 7 – $p(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ в температурных интервалах 1003-1098 К и 1098-1193 К [13]; 8 – $p(\text{Bi})$ в температурном интервале 1058-1149 К [14]; 9 – $p(\text{Bi}_4\text{O}_6)$ в температурном интервале 1058-1149 К [14], 10 – $p(\text{Bi})$ при температуре 1163 К [16]; 11 – $p(\text{BiO})$ при температуре 1163 К [16]; 12 – $p(\text{Bi}_4\text{O}_6)$ при температуре 1163 К [16]; 13 – $p(\text{Bi}_2\text{O}_3)$ при температуре 1163 К [16].

Таким образом, в паре над Bi_2O_3 в температурном интервале 950-1193 К присутствуют молекулярные формы O_2 , Bi , BiO , Bi_2 , Bi_2O_2 , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 , Bi_4O_6 (общие молекулярные формы для работ [10], [12], [13]). Следующие молекулярные формы обнаружены в паре над Bi_2O_3 не во всех трёх работах: Bi_2O (в

работах [10], [13]), Bi_4O_4 (в работах [10], [12]), Bi_4O_5 (в работе [12]). Преобладающими молекулярными формами пара над Bi_2O_3 в рассматриваемом температурном интервале являются атомарный висмут и молекулярный кислород. В работах [10] и [16] авторы предположили, что испарение оксида висмута протекает конгруэнтно, тогда как авторы работы [15] доказали, что Bi_2O_3 испаряется инконгруэнтно с потерей кислорода.

Зависимости парциальных давлений атомарного висмута над Bi_2O_3 от температуры, найденные в работах [10, 12], находятся в удовлетворительном соответствии. Значения парциальных давлений Bi над Bi_2O_3 , полученные в работах [14, 16], также находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом, но в неудовлетворительном соответствии с результатами работ [10, 12]. Зависимости парциальных давлений пара Bi_4O_6 над Bi_2O_3 от температуры, найденные в работах [10, 12, 13, 14, 16], неудовлетворительно согласуются друг с другом. Зависимость парциального давления пара Bi_2O_3 над Bi_2O_3 , полученная в работе [13], удовлетворительно согласуется со значением парциального давления молекулярной формы Bi_2O_3 , найденного в [16].

1.2.2 Оксид фосфора (V)

Оксид фосфора (V) имеет формулу P_4O_{10} [17]. Оксид фосфора (V) существует в твёрдом состоянии по меньшей мере в двух формах: одна из них аморфная, другая кристаллическая [18]. Кристаллический оксид фосфора имеет несколько модификаций. Устойчивой при низких температурах является гексагональная форма (α), возгоняющаяся при температуре 633 К и 101325 Па. При нагревании до температуры 673 К при повышенном давлении образуется метастабильная β -форма оксида фосфора. Если оксид фосфора нагреть выше температуры 723 К также под давлением, образуется устойчивая ромбическая модификация (γ).

Саутард и Нелсон, как сообщается в [19], статическим методом измерили давление насыщенного пара для двух модификаций оксида фосфора: низкотемпературной и высокотемпературной [20]. В предположении, что оксид фосфора испаряется в основном в виде P_4O_{10} , авторы [20] вывели два уравнения зависимости давления насыщенного пара над оксидом фосфора от температуры:

- низкотемпературная форма в температурном интервале 489-633 К:

$$\lg p_{\text{общ}} (\text{Па}) = -5000/T + 13,917, \quad (4)$$

- высокотемпературная форма в температурном интервале 680-838 К:

$$\lg p_{\text{общ}} (\text{Па}) = -7930/T + 15,238. \quad (5)$$

Хашизуме и др. [21] исследовали состав пара при испарении оксида фосфора (V) из платиновой эффузионной камеры в широком интервале температур 333-923 К масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена. Изучались два образца: высокочистый коммерческий и синтезированный авторами по методике, предполагающей окисление оксида фосфора большим количеством кислорода. В масс-спектре над обоими образцами были обнаружены ионы $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$, P_4O_9^+ , P_3O_7^+ , P_2O_3^+ , PO_2^+ , PO^+ . В масс-спектре пара над коммерческим образцом P_4O_{10} ион P_4O_9^+ был признан молекулярным на основании измерения энергии появления и формы кривой зависимости интенсивности ионного тока от ионизирующего напряжения, а в масс-спектре пара над синтезированным образцом ион P_4O_9^+ являлся осколочным. Авторы сделали вывод, что молекулы P_4O_9 в паре появлялись не в результате испарения и термической диссоциации оксида фосфора, а образовывались в твёрдой фазе при хранении оксида фосфора, так как при окислении образца P_4O_{10} непосредственно перед масс-спектрометрическим опытом молекул P_4O_9 в паре не наблюдалось. Авторы [21] отметили, что скорость испарения P_4O_{10} изменялась в зависимости от исследуемого интервала температуры, причём в интервалах температур 470-520 К и 620-770 К, как утверждали авторы [21], испарение P_4O_{10} не наблюдалось (интенсивность ионного тока $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ равнялась нулю). Авторы [21] предположили, что в указанных интервалах температур проходил переход между кристаллическими модификациями оксида фосфора.

Муенов и Маргрейв [22] методом высокотемпературной масс-спектрометрии показали, что низкотемпературная модификация оксида фосфора (<470 К) испаряется в основном в виде недиссоциированных молекул P_4O_{10} , в интервале средних температур (570-670 К) к ним добавляется P_4O_8 , при высоких температурах (>720 К) испарение происходит также в виде молекул P_4O_6 .

Кукушкина и др. [23] статическим методом с мембранным нуль-манометром измерили давление насыщенного и ненасыщенного пара над оксидом фосфора. Установлено, что до температуры 923 К безводный оксид фосфора (V) не

взаимодействует с кварцем. На основании экспериментальных данных по измерению давления насыщенного и ненасыщенного пара P_4O_{10} в присутствии газообразного кислорода и в его отсутствии был сделан вывод об отсутствии диссоциации P_4O_{10} . Авторами [23] получено уравнение (6) зависимости давления насыщенного пара над кристаллическим оксидом фосфора от температуры (гексагональная форма, в интервале температур 513-632 K):

$$\lg p_{\text{общ}} (\text{Па}) = (20,57 \pm 0,24) - (5820 \pm 130)/T - 1,930 \lg T - 1,515 \cdot 10^{-3} \cdot T. \quad (6)$$

В работе [23] также были определены термодинамические характеристики процесса сублимации P_4O_{10} (энтальпия и энтропия сублимации) и стандартные термодинамические свойства газообразного оксида фосфора (стандартная абсолютная энтропия и стандартная энтальпия образования).

Казенас и Петров [24] масс-спектрометрическим эффузионным методом исследовали процессы испарения P_4O_{10} в интервале температур 370-423 K с применением алундовых эффузионных камер, находящихся в стальной оболочке. При температуре 420 K и энергии ионизации 17 эВ в масс-спектре пара над P_4O_{10} наблюдались только ионы $P_4O_{10}^+$. Авторы [24] пришли к заключению, что насыщенный пар над $[P_4O_{10}]$ в интервале температур 370-423 K состоит только из молекул (P_4O_{10}), то есть испарение P_4O_{10} протекает по схеме:



Давление пара над P_4O_{10} рассчитано в [24] из соответствующих интенсивностей ионных токов $P_4O_{10}^+$ и результатов калибровки чувствительности прибора по серебру. Из результатов экспериментов по измерению давления пара над $[P_4O_{10}]$ рассчитана энтальпия сублимации $[P_4O_{10}]$ и найдена температурная зависимость давления молекулярной формы пара (P_4O_{10}) в интервале температур 370-423 K.

На рис. 2 приведены зависимости давления пара над P_4O_{10} от температуры, полученные в работах [19, 23, 24].

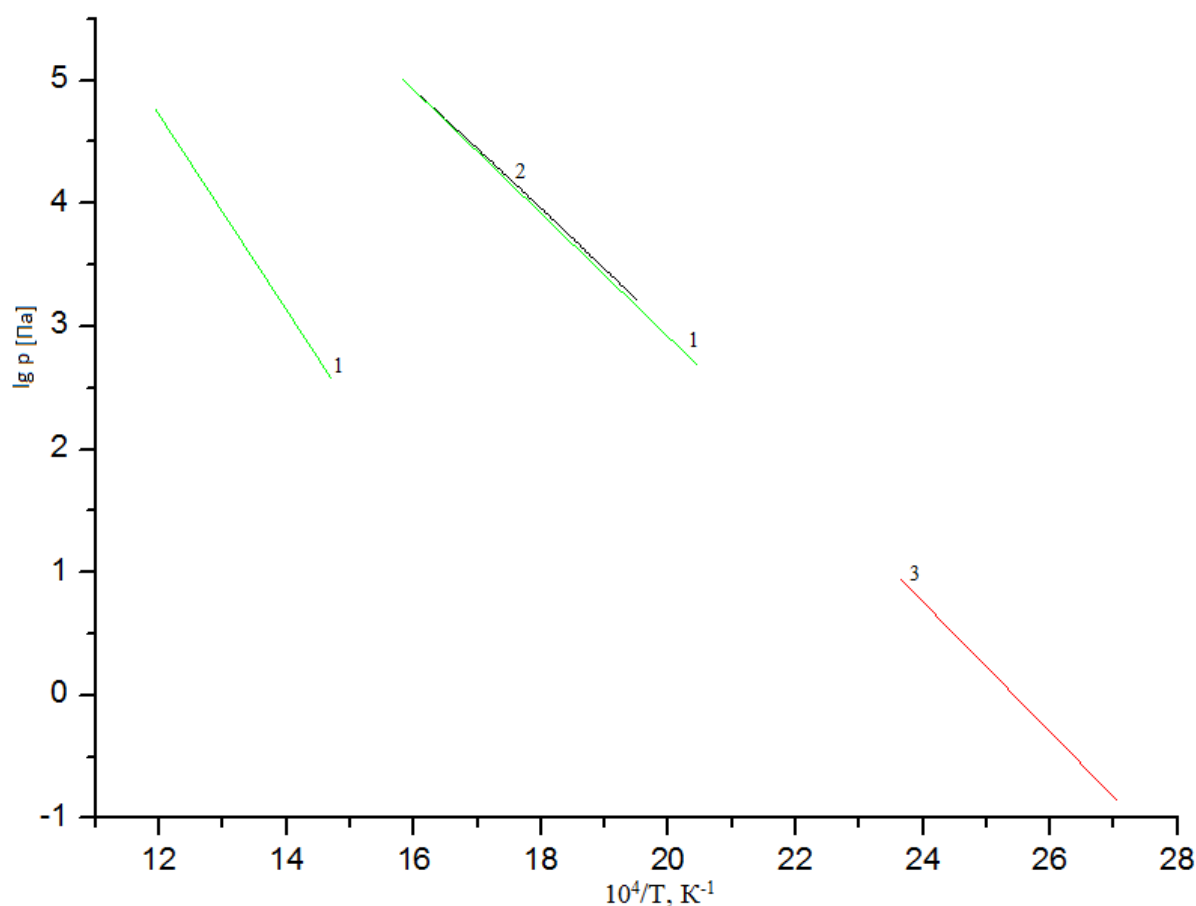


Рисунок 2. Зависимости давлений пара над P_4O_{10} от температуры: 1 – $p_{\text{общ}}$, измеренное статическим методом в температурных интервалах 489-633 К и 680-838 К (низкотемпературная и высокотемпературная модификации P_4O_{10} соответственно) [20]; 2 – $p_{\text{общ}}$, измеренное статическим методом в интервале температур 513-632 К [23]; 3 – $p(P_4O_{10})$, найденное масс-спектрометрическим эффузионным методом в интервале температур 370-423 К [24].

Таким образом, в паре над P_4O_{10} до температуры 470 К, по данным работ [19, 21, 22, 23, 24], присутствует только молекулярная форма P_4O_{10} . При более высокой температуре авторы [22] обнаружили в паре над P_4O_{10} молекулярные формы P_4O_8 и P_4O_6 (выше температуры 720 К). С другой стороны, авторы [21] и [23] пришли к заключению, что до температур 923 К и 632 К соответственно термическая диссоциация P_4O_{10} в паре не происходит. Температурные зависимости парциального давления P_4O_{10} над низкотемпературной формой P_4O_{10} , найденные в работах [19, 23, 24], находятся в удовлетворительном соответствии.

1.2.3 Оксид кремния (IV)

Процессы испарения оксида кремния (IV) были неоднократно изучены различными методами, в том числе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена.

Фирсова и Несмеянов в [25] впервые получили масс-спектрометрическим методом коэффициент конденсации SiO_2 , важнейший параметр, показывающий, как отличается испарение SiO_2 в равновесных и неравновесных условиях.

Шорников и др. в работе [26] исследовали масс-спектрометрическим методом испарение образцов SiO_2 из различных эффузионных камер (вольфрамовой, вольфрамовой с покрытием из иридия, молибденовой и молибденовой с платинородиевым вкладышем). При температурах 1800-2200 К и энергии ионизирующих электронов 70 эВ в масс-спектре пара над SiO_2 были зарегистрированы ионы Si^+ , SiO^+ и в малых количествах SiO_2^+ при испарении SiO_2 из всех указанных выше эффузионных камер. Ион O^+ зарегистрирован в масс-спектре пара над SiO_2 при испарении из всех камер, кроме молибденовой, а при испарении SiO_2 из молибденовой камеры с платинородиевым вкладышем в масс-спектре пара зафиксирован ионный ток, соответствующий иону O_2^+ , причём его интенсивность была выше, чем для иона O^+ . Авторы предположили, что испарение SiO_2 и процессы, протекающие в паре над SiO_2 , можно отразить следующими уравнениями:



Кроме того, в масс-спектре пара над SiO_2 при испарении из молибденовых и вольфрамовых камер зарегистрированы ионы Mo^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ , W^+ , WO_2^+ , WO_3^+ , характерные для процессов взаимодействия SiO_2 с материалом эффузионной камеры, а при испарении SiO_2 из платинородиевой и иридиевой камер не было зафиксировано ионов, соответствующих взаимодействию образца и материала камеры.

Авторами [26] оценена энтальпия плавления оксида кремния (IV), выведены уравнения зависимости парциального давления оксида кремния (II) в паре над SiO_2 от температуры, коэффициенты которого приведены в табл. 2.

В работе [27] Бондарь и др. изучили термодинамические свойства SiO_2 при испарении оксида кремния (IV) из молибденовой эффузионной камеры при температурах 1800-2200 К. При ионизирующем напряжении 25 В в масс-спектре пара над SiO_2 были зарегистрированы ионы SiO^+ , SiO_2^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ .

При измерении энергий появления указанных ионов установлено, что данные ионы являются молекулярными. Авторы привели масс-спектр пара над SiO_2 для температуры 1976 К. Отношение интенсивностей ионных токов SiO^+ , SiO_2^+ , MoO_2^+ , MoO_3^+ составило 100:0.1:18.1:21.1 соответственно. Проанализировав соотношение интенсивностей ионных токов, Бондарь и др. пришли к выводу о том, что при температурах 1800-2200 К SiO_2 переходит в газовую фазу почти с полной диссоциацией на монооксид кремния и атомарный кислород по уравнению (8), незначительная часть испаряется как молекулярная форма пара (SiO_2) согласно уравнению (10). В работе [27] авторы наблюдали взаимодействие SiO_2 с материалом камеры при испарении. Бондарь и др. [26] предположили, что это взаимодействие протекало согласно уравнениям:



По методу полного изотермического испарения было определено давление пара оксида кремния (II) над SiO_2 при температурах 1807-1976 К и выведено уравнение зависимости парциального давления пара оксида кремния (II) над SiO_2 от температуры, коэффициенты которого приведены в табл. 2 [27].

Казенас и др. методом высокотемпературной масс-спектрометрии исследовали сублимацию и диссоциацию оксида кремния (IV) в температурном интервале 1887-1985 К [28]. Испарение образцов SiO_2 проводили из платиновых эффузионных камер. В масс-спектре пара над SiO_2 были найдены так же, как и ранее, ионы SiO^+ , O_2^+ , O^+ и SiO_2^+ . При определении энергий появления указанных ионов было установлено, что эти ионы являются молекулярными. На основании соотношения интенсивностей ионных токов указанных ионов авторы [28] сделали вывод, что сублимация кремнезёма в основном протекает по уравнениям (8) и (9) и в меньшей степени по

(10). Казенас и др. определили энтальпии реакций (8), (9), (10) и (11), вывели уравнение зависимости парциального давления пара оксида кремния (II) от температуры, коэффициенты которого также приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты А и В в уравнении $\lg p(\text{SiO}) [\text{Па}] = -A/T + B$ температурной зависимости парциального давления пара SiO над SiO₂ согласно [26-28].

Автор, год, ссылка	Материал камеры	Т, К	А	В
Шорников и др., 1998, [26]	Mo	1610-1995	27185±318	15,37±0,18
Шорников и др., 1998, [26]	Mo	2000-2038	25684±2102	14,62±1,04
Бондарь и др., 2005, [27]	Mo	1807-1976	24676±552	13,07±0,32
Казенас и др., 2008, [28]	Pt	1887-1985	27762±600	13,97±0,06

Зависимости парциального давления пара SiO над SiO₂ от температуры, полученные в работах [26-28], представлены на рис. 3.

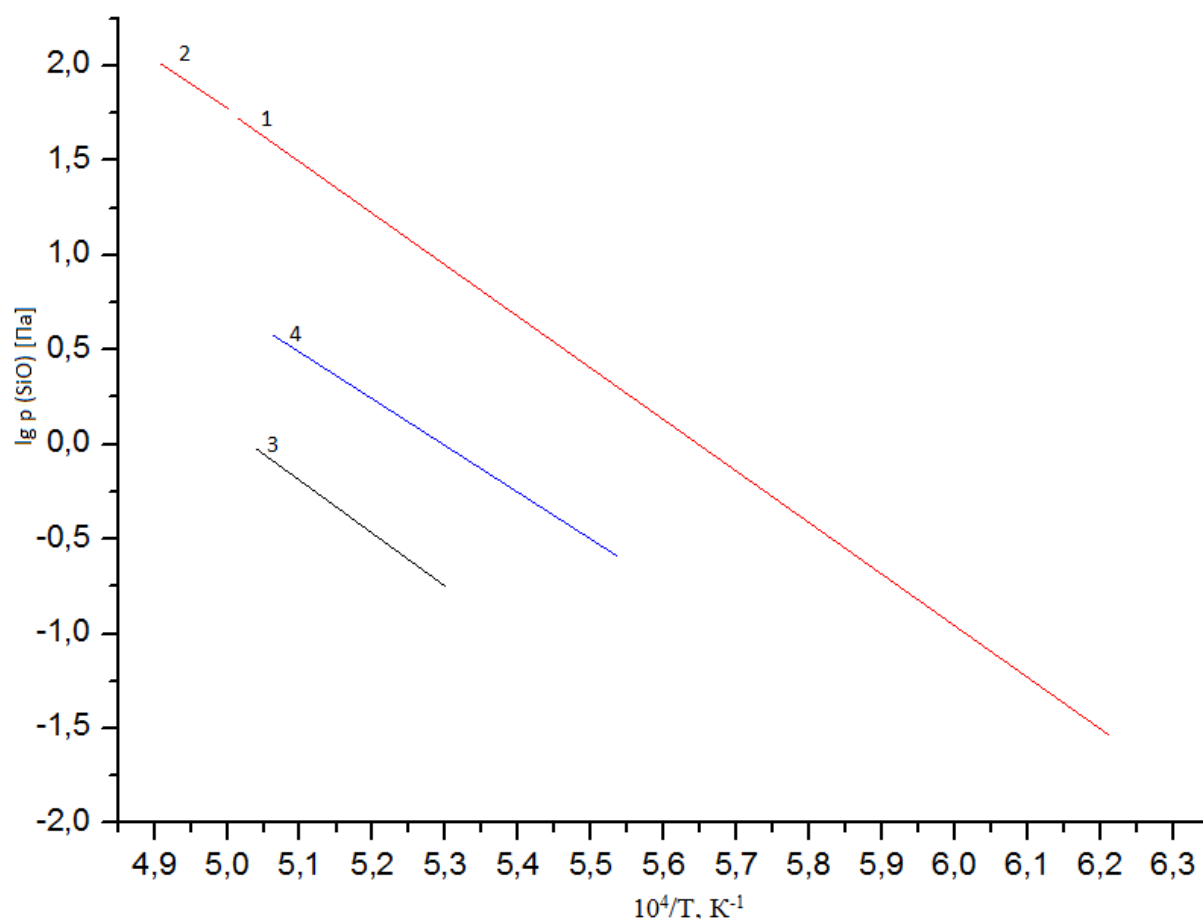


Рисунок 3. Зависимости парциальных давлений SiO над SiO₂ от температуры: 1 – при испарении из молибденовой камеры и температурах 1610-1995 К в [26]; 2 – при испарении из молибденовой камеры и температурах 2000-2038 К в [26]; 3 – при испарении из молибденовой камеры и температурах 1807-1976 [27]; 4 – при испарении из платиновой камеры и температурах 1887-1985 [28].

Таким образом, в паре над SiO₂ в температурном интервале 1610-2038 К, по данным работ [26, 27, 28], присутствуют молекулярные формы O, SiO, SiO₂ и O₂, причём доля SiO много больше, чем SiO₂. Зависимости парциальных давлений SiO над SiO₂ от температуры, полученные в работах [26, 27, 28], неудовлетворительно согласуются друг с другом.

1.3 Фазовые равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и особенности её структурного описания

Свойства оксида висмута (III) хорошо изучены в литературе. Известны две стабильные модификации оксида висмута (моноклинная α и кубическая δ) и две метастабильные. Низкотемпературная моноклинная α модификация при нагревании до 1003 К переходит в кубическую. Температура плавления оксида висмута (III) составляет 1098 К [29]. Фазовые переходы оксида висмута протекают с изменением количества кислорода в кристаллической структуре. Интересно, что охлаждение кубической формы Bi_2O_3 не приводит к образованию моноклинной формы, вместо этого при температуре 913-923 К образуется одна из метастабильных модификаций. Но при большем понижении температуры осуществляется переход к α фазе.

Относительно существования отдельных фаз и их концентрационных интервалов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ нет полной ясности. В различных работах отмечается существование от 4 [30] до 11 [31] фаз двойных оксидов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ в концентрационном диапазоне до 50 мол. % P_2O_5 . По мнению [32], различия объясняются отсутствием стандартной методики синтеза образцов этой системы. Как и во многих других системах на основе оксида висмута (III), в диапазоне малых содержаний примеси (до 8.0 мол. %) имеют место кубические фазы силленита. Они имеют состав $\text{Bi}_{12}\text{ЭO}_{20}$, но он характерен только для четырёхвалентных элементов Э. В случае с фосфором предполагается, что в структуре есть дефекты и тетраэдрические позиции висмута заняты не более чем на 80 %. С использованием рентгенофазового анализа и ДСК определена область гомогенности силленита 5.7–6.9 мол. % P_2O_5 . В литературе есть и другая точка зрения о существовании двух кубических фаз при концентрации оксида фосфора до 8.0 мол. % [32, 33]. Предполагают следующие формулы для этих фаз: $31\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $25\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$, $16\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ или $12\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$. На основе рентгенофазового анализа авторы работы [33] установили идентичность $25\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot\text{P}_2\text{O}_5$ и силленита. Для области более высоких концентраций P_2O_5 имеется ещё более противоречивая информация о наличии фаз и температурных интервалах их существования. Сопоставление и обсуждение данных о фазовых равновесиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, полученных в различных исследованиях, проведено в работе [32]. Подробная диаграмма состояния системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ до

концентрации P_2O_5 50.0 мол. % и пояснения к диаграмме приведены на рис. 4 и в табл. 3 согласно результатам работы [32].

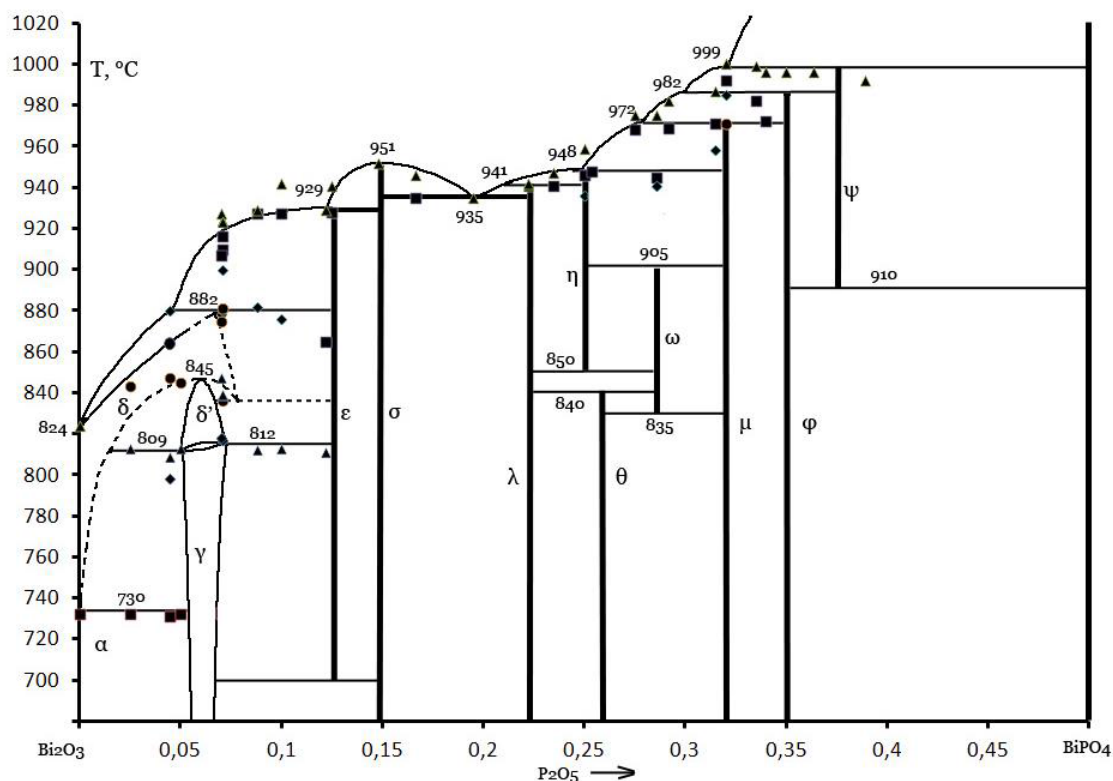


Рисунок 4. Диаграмма состояния системы Bi_2O_3 - $BiPO_4$, полученная в работе [32]. Пояснение обозначений фаз на диаграмме состояния приведено в табл. 3.

Таблица 3. Обозначения составы и температуры существования фаз в системе Bi_2O_3 - $BiPO_4$ по данным работы [32].

Обозначение фазы	Состав фазы	Температурный интервал существования, К
α	Bi_2O_3	до 1003
δ	≤ 9.0 мол. % P_2O_5	1003-1155
γ	5.7 – 6.9 мол. % P_2O_5 ($Bi_{12}PO_{20}$)	до 1082
δ'	6.0 мол. % P_2O_5	1082-1118
ε	12.3 мол. % P_2O_5 (Bi_7PO_{13})	973-1202
σ	14.8 мол. % P_2O_5 ($6Bi_2O_3 - P_2O_5$)	до 1224
λ	22.2 мол. % P_2O_5 ($7Bi_2O_3 \cdot 2P_2O_5$)	до 1214
η	25.0 мол. % P_2O_5 ($3Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$)	1123-1221
θ	25.5 мол. % P_2O_5	до 1113
ω	28.6 мол. % P_2O_5 ($5Bi_2O_3 \cdot 2P_2O_5$)	1108-1178
μ	32.0 мол. % P_2O_5 ($Bi_{4.25}(PO_4)_2O_{3.375}$)	до 1245
ϕ	35.0 мол. % P_2O_5 ($13Bi_2O_3 \cdot 7P_2O_5$)	до 1255
ψ	37.5 мол. % P_2O_5 ($Bi_{6.67}(PO_4)_4O_4$)	1183-1272

В области концентраций оксида фосфора (V) больше 50.0 мол. % известно 5 соединений с отношением (в молярных частях) $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5$, равным 1:1 (ортофосфат BiPO_4), 1:2 (олигофосфат $\text{Bi}_2\text{P}_4\text{O}_{13}$), 1:3 (полифосфат $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$), 1:4 ($\text{BiN}(\text{PO}_3)_4$), 1:5 (ультрафосфат $\text{BiP}_5\text{O}_{14}$) [33]. Ортофосфат висмута может существовать в двух полиморфных модификациях. Одна из них относится к типу монацита, её называют низкотемпературная моноклинная фаза. При нагревании выше температуры 873 К она переходит в высокотемпературную моноклинную фазу. Высокотемпературная фаза отличается от низкотемпературной искажённой структурой. Изменения в структуре приводят к различным диэлектрическим свойствам, например, к уменьшению относительной диэлектрической проницаемости высокотемпературной формы.

Предел образования гомогенных стёкол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ составляет 35 [35] - 40 [36] мол. % оксида висмута. Увеличение содержания оксида висмута приводит к кристаллическим соединениям [35].

Чистый стеклообразный оксид фосфора (V) состоит из бесконечной сети тетраэдров PO_4 , каждый из которых соединён с соседями тремя вершинами, а оставшийся кислород связан с фосфором двойной связью [37]. Добавление Bi_2O_3 к P_2O_5 приводит к разрыву двойной связи фосфор-кислород и образованию мостиковых связей P-O-Bi и P-O-P . Увеличение содержания оксида висмута до 20-25 мол. % вызывает рост плотности, модуля упругости, диэлектрической проницаемости и уменьшение коэффициента линейного теплового расширения. Однако, начиная с 25 мол. %, модуль упругости уменьшается (хотя плотность продолжает рост), а коэффициент линейного расширения начинает расти. При этом зависимость диэлектрической проницаемости от плотности стекла меняется, заметно ускоряя рост диэлектрической проницаемости с увеличением плотности по сравнению с наблюдавшимся ростом диэлектрической проницаемости в области составов с меньшим содержанием оксида висмута. Всё это свидетельствует об изменении роли оксида висмута после достижения концентрации 20-25 мол. %.

Предполагают, что после 25 мол. % ионы висмута внедряются в структуру стекла не как стеклообразователи, а как модификаторы стекла, разрушая некоторые мостиковые связи с восстановлением немостиковых кислородов. Стёкла в этой концентрационной области имеют увеличенные размеры колец, образующих сетку стекла, поэтому модуль упругости уменьшается, а коэффициент линейного теплового

расширения растёт. Наконец, различная зависимость диэлектрической проницаемости от плотности на участках до 20-25 мол. % Bi_2O_3 и после свидетельствует об изменении поляризации иона висмута. Ион висмута в качестве модификатора (при высоких концентрациях) по сравнению с ионом-стеклообразователем находится под воздействием более сильных искажающих полей из-за совместного действия ионов P^{5+} и Bi^{3+} , уже включённого в структуру в качестве стеклообразователя [35, 37].

В системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ область стеклования оценивается в пределах от 15 до 65 [3] - 80 [38] мол. % Bi_2O_3 . Авторами работы [3] подтверждено на основании оптических спектров поглощения, что ионы висмута в основном находятся в степени окисления +3, а количество ионов Bi^{5+} пренебрежимо мало. В работе [3] обнаружено структурное сходство между стеклом с равным содержанием двух оксидов (по 50 мол. %) и кристаллом Bi_2SiO_5 . По результатам исследования висмутосиликатного стекла методами ЯМР на ядрах ^{29}Si и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в стекле состава $0.5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{SiO}_2$ ион висмута входит в состав искажённого октаэдра BiO_6 , который соединён с восемью такими же структурами BiO_6 через общие грани. Вместе они представляют собой двойные слои, описываемые формулой $\text{Bi}_2\text{O}_2^{2+}$. Атомы кислорода разделены на три группы в зависимости от того, в какой из связей они участвуют (Si-O-Si , Si-O-Bi или Bi-O-Bi). Количество групп в стекле $0.5\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.5\text{SiO}_2$ составляет 20%, 40% и 40% соответственно. Считается, что связи Bi-O-Bi формируют слои, Si-O-Si образуют цепи, состоящие из метасиликатов SiO_3^{2-} с двумя немостиковыми кислородами. Слои висмута соединены друг с другом кремниевыми цепочками. Сеть из Bi-O-Bi существует во всей концентрационной области стеклования, что свидетельствует о том, что ионы висмута склоны выступать сеткообразователем в данной системе. Однако в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ оксид висмута не может быть единственным стеклообразователем, мостиковые связи Si-O-Si обязательны для образования стекла. Это подтверждается тем, что связи Si-O-Si содержатся в стекле в заметной концентрации даже в области очень высокого содержания оксида висмута [3].

В работе [39] структура стекла состава $0.4\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 0.6\text{SiO}_2$ исследовалась методом спектроскопии поглощения рентгеновских лучей (XAS). Стекло указанного состава синтезировали из SiO_2 и нитрата висмута. Максимальная температура синтеза составила 1500 К, расплав был выдержан при этой температуре 1 час. Аморфность

полученного прозрачного образца жёлтого цвета подтверждали методом дифракции рентгеновских лучей. Анализ результатов позволил авторам [39] сделать вывод, что первая координационная сфера висмута в стекле указанного состава состояла из трёх атомов кислорода, среднее расстояние Bi-O составило 0.226 нм. Локальная структура вокруг Bi в стекле похожа на локальную структуру вокруг Bi в кристаллическом α - Bi_2O_3 . Расстояние между двумя атомами висмута в изученном стекле составило 0.378 нм. Авторы [39] отметили, что при восстановлении стекла этого состава в атмосфере водорода при нагревании расстояние между двумя атомами Bi уменьшалось и с увеличением времени выдержки стекла в восстановительной атмосфере стремилось к расстоянию Bi-Bi в металлическом висмуте. Те же авторы в следующей работе [40], посвящённой изучению стёкол $x\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot (1-x)\text{SiO}_2$ ($x = 0.3, 0.4, 0.5$), методами XAS и молекулярной динамики доказали, что во всех стёклах преобладающей группой, содержащей Bi, является BiO_5 , причём 3 или 4 атома O находятся на расстоянии 0.227 нм (для мольной доли Bi_2O_3 , равной 0.3 и 0.4) и 0.226 нм (для мольной доли Bi_2O_3 , равной 0.5), а одно или два расстояния Bi-O значительно длиннее (примерно на 0.05 нм). Координационное число кремния равно четырём и почти не зависит от степени восстановления стёкол водородом при нагревании. Si и 4 атома O образуют правильные тетраэдрические группы. Авторы [40] отметили, что с увеличением содержания Bi_2O_3 в стёклах возрастает их устойчивость к восстановлению.

Батал в работе [41] исследовал стёкла системы Bi_2O_3 - SiO_2 методами УФ, ИК и КР спектроскопии для определения структурной роли висмута в стёклах. Спектроскопические свойства стёкол также определялись после облучения стёкол гамма-излучением для изучения устойчивости стёкол к ионизирующему излучению. Образцы синтезировались в фарфоровых тиглях методом плавления исходных оксидов при температуре 1273-1373 К и выдержке 1 час. После закалки расплавов образцы механически перетирались в агатовой ступке, затем нагревались до плавления и выдерживались в расплавленном состоянии 1 час при перемешивании. Расплавы были отлиты в предварительно нагретые формы из нержавеющей стали, которые переносили в муфельную печь для отжига. Концентрация Bi_2O_3 в стёклах изменялась от 55 до 90 мол. % по результатам синтеза, анализ состава стёкол не проводился. В ИК и КР спектрах стёкол системы Bi_2O_3 - SiO_2 не наблюдались значительные смещения пиков поглощения при увеличении концентрации Bi_2O_3 , что

свидетельствовало, по мнению автора [41], о неизменности расстояний Bi-O в ряду изученных стёкол. Батал [41] сделал предположение о том, что в структуре стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ присутствовали искажённые октаэдры BiO_6 , в которых можно выделить группы BiO_3 . Три связи Bi-O в BiO_3 были примерно одинаковы и отличались по длине от других трёх связей Bi-O в BiO_6 . Экспериментальные результаты показали, что после гамма-облучения полоса поглощения в ИК спектре, отнесённая к колебаниям связей Bi-O в BiO_6 , расщепилась на два пика, один из которых относят к колебаниям в BiO_3 . В целом, как отмечалось в [41], стёкла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ обладали устойчивостью и защитными свойствами по отношению к гамма-излучению. Комментируя результаты работы [40], Батал [41] предположил, что возможное изменение степени окисления висмута во время синтеза стёкол или формирование катионных кластеров, приводящее к появлению коричневатого оттенка стёкол при высоких концентрациях Bi_2O_3 , могли являться причиной обнаружения в работе [40] преобладания в структуре стекла групп BiO_5 при содержании Bi_2O_3 0.3-0.5 мол. дол. В любом случае, по мнению автора [41], необходимо дальнейшее изучение координации висмута в различных стёклах.

Интересное свойство стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ связано с зависимостью цвета стёкол от температуры, при которой их синтезировали, и от концентрации оксидов в них. В работе [8] с ростом концентрации Bi_2O_3 цвет стекла менялся от светло-жёлтого до тёмно-коричневого. Цвет стекла, содержащего Bi_2O_3 и SiO_2 , зависел от температуры, при которой осуществлялось плавление в ходе синтеза. Если плавление происходило при температуре 1273 К, то стекло приобретало жёлтый цвет. Когда температуру плавления стекла увеличили с 1273 К до примерно 1573 К, цвет изменялся на тёмно-коричневый или чёрный. Авторы [8] на основании результатов просвечивающей электронной микроскопии и абсорбционной спектроскопии пришли к выводу, что наблюдаемый эффект связан с восстановлением части ионов висмута и диссоциацией оксида висмута на висмут в нулевой степени окисления и молекулярный кислород. Повышение температуры смещало равновесие диссоциации Bi_2O_3 в сторону продуктов диссоциации. Увеличение парциального давления кислорода при синтезе способствовало образованию оксида висмута, концентрация висмута в нулевой степени окисления уменьшалась, и стекло светлело. В работе [8]

отмечено, что добавление в процессе синтеза стекла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ реагентов-окислителей также приводило к осветлению стекла.

Аналогичная температурная зависимость цвета наблюдалась при синтезе стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ [36]. Если стекло синтезировали при температуре 1273 К, то его цвет был светло-жёлтым. Однако если расплав после 40 часов при 1273 К нагревали при температуре 1473 К в течение одного или двух часов, то стекло приобретало тёмно-коричневый цвет. Наблюдалась и обратная трансформация: если оксиды плавил при температуре 1473 К, образовывалось коричневое стекло, которое при выдерживании в течение двух часов при температуре 1273 К становилось бледно-жёлтым. Добавление окислителей к стеклу, синтезируемому при температуре 1473 К, приводило к образованию светло-жёлтых образцов. Авторы [36] предположили, что при высокой температуре происходила частичная диссоциация оксида висмута (III) с образованием висмута в степени окисления +2 и выделением кислорода. Восстановленная форма висмута придавала стеклу коричневый цвет. При более низких температурах (приблизительно 1273 К) происходило окисление Bi^{+2} до Bi^{+3} . Авторы [36] предположили, что образование частиц висмута в нулевой степени окисления являлось менее вероятным по сравнению с образованием Bi^{+2} , обосновав это тем, что металлический висмут должен был взаимодействовать и образовывать сплав с платиновым тиглем, а этого процесса не наблюдалось. При этом авторы [36] не привели доказательств существования ионов висмута в степени окисления +2.

По мнению авторов работы [42], система $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ характеризуется слабым взаимодействием оксидов друг с другом. Максимальная концентрация оксида фосфора в стеклообразных образцах системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ составляет 37 мол. %. При увеличении содержания оксида фосфора в образцах системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в процессе синтеза происходит интенсивное испарение компонентов из расплава или кристаллизация расплава согласно информации, приведённой в работе [43]. Установлено, что в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ образуются два соединения: $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$, $3\text{P}_2\text{O}_5\cdot5\text{SiO}_2$. По поводу второго соединения данные носят противоречивый характер. В большей части работ стехиометрическая формула идентифицирована как $\text{Si}_3(\text{PO}_4)_4$ [42], в ряде случаев как $3\text{P}_2\text{O}_5\cdot5\text{SiO}_2$ [43] или $\text{Si}_2\text{P}_2\text{O}_9$ [44]. Что касается первого соединения, то для него синтезировано большое количество полиморфных модификаций, объединённых в две группы: класс А, к которому относятся

пирофосфаты SiP_2O_7 (как минимум 5 модификаций), и класс В, объединяющий двойные соли $\text{P}_2\text{O}_5\cdot\text{SiO}_2$ [43].

Для ряда модификаций класса А, к которому, как отмечено выше, относятся пирофосфаты SiP_2O_7 , установлено рентгеноструктурным анализом, что атомы кремния находятся в октаэдрическом окружении и выполняют роль катионов, а фосфор входит в состав пирофосфатных анионов $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ [43]. В структуре стёкол системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ наблюдаются два основных структурных элемента: сетка стеклообразных оксида кремния (IV) и оксида фосфора (V) [43]. При увеличении концентрации P_2O_5 в стеклах системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ количество кратных связей P=O уменьшается. В работе [43] это объяснили возможным образованием связей Si-O-P и формированием единой фосфатосиликатной структуры.

В работе [43] также проведено исследование кристаллизационной способности фосфатосиликатных стёкол. Установлена устойчивость стёкол к кристаллизации. Причиной устойчивости, по мнению авторов [43], являлось то, что строение продукта кристаллизации (его идентифицировали как один из пирофосфатов кремния, относящихся к классу А) значительно отличается от строения стекла: различно как координационное число кремния, так и устройство анионного каркаса.

Трёхкомпонентная система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ мало изучена ранее в литературе. Информацию о фазовых равновесиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ обнаружить в более ранних работах не удалось.

Витиня и др. [45] изучали физико-химические свойства стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Авторы отметили, что в этой системе при 1473 К существуют две области стеклообразования: высокосиликатная при содержании оксидов (в мол. %): Bi_2O_3 – 40-70; P_2O_5 – 0-10; SiO_2 – 30-60; и высокофосфатная при содержании оксидов (в мол. %): Bi_2O_3 – 10-30; P_2O_5 – 70-90; SiO_2 – 0-30. Синтез образцов в работе [45] был выполнен в корундовых тиглях с выдержкой при температуре 1473 К в течение одного часа. Отмечено, что цвет стёкол изменялся от жёлтого при содержании Bi_2O_3 10 мол. % до тёмно-оранжевого при содержании Bi_2O_3 30 мол. %.

Авторы [45] изучили химическую устойчивость висмутосодержащих стёкол с постоянным отношением концентраций Bi_2O_3 и P_2O_5 , равным 1 к 3 (в работе стёкла с отношением концентраций $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{:P}_2\text{O}_5 = 1\text{:}3$ названы ультрафосфатными) и сравнили её с устойчивостью стёкол в системах $\text{PbO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и $\text{TeO}_2\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Для всех

ультрафосфатных стёкол наиболее устойчивыми по отношению к воде и кислотам являлись стёкла, содержащие 5 мол. % оксида кремния, что авторы связывали с формированием в структуре стекла силикатных связей между фосфатными цепями. При этом наиболее устойчивыми являлись свинцовые стёкла, наименее устойчивыми стёкла, содержащие оксид теллура, а стёкла, содержащие Bi_2O_3 , занимали промежуточное положение по устойчивости.

Основываясь на данных рентгенофазового анализа, авторы [45] утверждали, что до 10 мол. % оксида кремния BiPO_4 являлся главной кристаллической фазой висмутофосфоросиликатных стёкол. При увеличении содержания SiO_2 до 30 мол. % главной кристаллической фазой становился пиррофосфат кремния SiP_2O_7 . Утверждение авторов работы [45] о существовании «кристаллической фазы» стёкол является как минимум дискуссионным; если речь идёт о стеклообразной форме состояния вещества, то более уместно использовать такие понятия, как «элементы структуры стекла».

Для стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (как и для свинцовых и теллуридных) наблюдалось резкое понижение коэффициента линейного теплового расширения с увеличением концентрации SiO_2 , начиная с 10 мол. %. С возрастанием концентрации SiO_2 увеличивались дилатометрическая температура начала размягчения и микротвёрдость висмутофосфорокремниевых стёкол и уменьшалась их плотность.

В целом, как отметили авторы [45], свойства висмутосодержащих стёкол изменялись наиболее резко при достижении концентрации SiO_2 , равной 5-10 мол. %. Авторы отметили, что в процессе синтеза может изменяться состав стёкол из-за испарения P_2O_5 и проникновения в образцы материала корундового тигля.

Великанова и др. в работе [4] изучали изменение свойств стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при добавлении P_2O_5 к системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Стёкла были получены при следующих концентрациях оксидов исследуемой системы: 57.1 мол. % Bi_2O_3 , 42.9-17.1 мол. % SiO_2 и 0.0-25.7 мол. % P_2O_5 . Было отмечено, что замещение SiO_2 на P_2O_5 в образцах трёхкомпонентной системы понижало температуру плавления и вязкость расплавов. Авторы [4] наблюдали изменение цвета стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ от жёлтого до тёмно-красного при увеличении времени выдержки расплавов при максимальной температуре синтеза. На основании результатов

дифференциального термического анализа был сделан вывод об отсутствии испарения исследованных стёкол при нагревании до температуры 1273 К.

1.4 Испарение и термодинамические свойства компонентов бинарных систем: $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Семёнов, Францева и Урих [46] исследовали методом высокотемпературной масс-спектрометрии в температурном интервале 1400-1550 К состав газовой фазы над ортофосфатом и метафосфатом висмута, используя для испарения образцов платиновые эффузионные камеры. Найдено, что фосфаты висмута обладают в указанном интервале температур значительной термической устойчивостью и образуют в газовой фазе ряд молекулярных форм: BiPO_3 , $\text{Bi}(\text{PO}_3)_2$, $\text{Bi}(\text{PO}_3)_3$ и BiPO_4 [46].

В работе [47] Денисова и др. методом дифференциальной сканирующей калориметрии измерили температурную зависимость молярной теплоёмкости $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ и $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ при температурах 336-1100 К и рассчитали изменения молярной энтальпии и энтропии этих образцов при повышении температуры от 336 К. Соединение $\text{Bi}_{24}\text{P}_2\text{O}_{41}$ получено методом твёрдофазного синтеза, его чистоту подтверждали рентгенофазовым анализом. Соединение $\text{Bi}_{14}\text{P}_4\text{O}_{31}$ получено в виде монокристаллов, выращенных из раствора-расплава намораживанием на платиновую проволоку. Получение обоих образцов, а также определение их теплоёмкостей проводили в платиновых тиглях. Авторы [47] вывели уравнения зависимости теплоёмкостей указанных образцов от температуры в температурном интервале 336-1100 К.

В [48] Лопатин и Семёнов исследовали процесс парообразования пирофосфата кремния эффузионным методом Кнудсена с масс-спектрометрическим анализом газовой фазы при энергии ионизирующих электронов 25 эВ. Испарение проводили из платиновой и молибденовой эффузионных камер, калиброванных по давлению пара KPO_3 и золота соответственно. При нагревании SiP_2O_7 в платиновой камере до температур 1300-1315 К в масс-спектре пара над SiP_2O_7 зафиксировали ионные токи PO_2^+ и PO^+ в соотношении 100:45 с энергиями появления (11.7 ± 0.2) и (13.7 ± 0.3) эВ соответственно. Состав пара над SiP_2O_7 был идентифицирован как PO_2 и O_2 . В масс-

спектре пара над SiP_2O_7 при испарении из молибденовой камеры при температуре 1450-1500 К идентифицировали ионные токи PO_2^+ и PO^+ в соотношении 5:100. Измеренные энергии появления ионов PO_2^+ и PO^+ (11.7 ± 0.5) и (9.2 ± 0.3) эВ свидетельствовали о молекулярном происхождении PO_2^+ и PO^+ .

Авторы [48] отмечали, что при изотермической выдержке ниже точки плавления SiP_2O_7 (1523 К) характер испарения соответствовал диаграмме состояния системы $\text{SiO}_2\text{--P}_4\text{O}_{10}$: в области составов SiP_2O_7 + ж. парциальные давления PO_2 и PO оставались постоянными, а при прохождении линии ликвидуса начинали постоянно снижаться. После исчезновения в масс-спектре ионов PO_2^+ и PO^+ температуру ступенчато поднимали вплоть до полного испарения образца. При температуре порядка 1750 К в масс-спектре пара над SiP_2O_7 идентифицировали ион SiO^+ с энергией появления (10.6 ± 0.2) эВ, отвечающей прямой ионизации молекулы SiO .

Столярова, Шугуров, Лопатин и Емельянова [49] изучали процессы испарения и термодинамические свойства стёкол и расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ при 1000 К методом высокотемпературной масс-спектрометрии. Работа выполнялась на масс-спектрометре МС-1301 при энергии ионизирующих электронов, равной 25 эВ. Образцы испарялись из сдвоенной однотемпературной молибденовой эффузионной камеры, внутренняя поверхность которой покрыта тонкой плёнкой иридия.

В масс-спектре пара над индивидуальным оксидом висмута и над смесью оксидов $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ в интервале температур 950-1050 К обнаружены ионы Bi^+ с энергией появления (7.4 ± 0.3) эВ. Масс-спектр пара при более высокой температуре (1200 К) содержал ионы Bi^+ , Bi_2^+ , BiO^+ и Bi_4O_6^+ . По мере роста температуры ионные токи Bi^+ , Bi_2^+ , BiO^+ и Bi_4O_6^+ постепенно уменьшались из-за изменения состава конденсированной фазы, в частности, обогащения конденсированной фазы SiO_2 вследствие селективного испарения Bi_2O_3 . Ион SiO^+ появился в масс-спектре пара при температуре выше 1800 К, когда ионы, содержащие висмут, больше не наблюдались. Это свидетельствовало о том, что в указанных условиях содержание Bi_2O_3 становилось пренебрежимо малым.

В работе [49] было показано, что ионы Bi^+ являлись молекулярными ионами, что подтверждалось тем, что кривые эффективности ионизации не содержали изгибов, а энергии появления Bi^+ совпадали в пределах погрешности, с энергией

ионизации атомарного висмута. Испарение Bi_2O_3 при температурах 950-1050 К описывалось тем же уравнением (1), что и испарение индивидуального Bi_2O_3 .

Активность Bi_2O_3 определялась методом дифференциальной масс-спектрометрии с использованием индивидуального Bi_2O_3 в качестве стандарта. Для различных составов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при 1000 К были найдены активности, химические потенциалы и избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 и рассчитаны те же термодинамические свойства для SiO_2 , а также определены энергии Гиббса образования расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ из оксидов. Установлено, что в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ наблюдаются отрицательные отклонения от идеальности. Возможное объяснение этого заключается в том, что расплавы содержат термодинамически устойчивые элементы структуры соединений $\text{Bi}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ и $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

Как следует из анализа литературы, проведённого в настоящем разделе, процессы испарения и термодинамические свойства индивидуальных оксидов Bi_2O_3 , P_2O_5 и SiO_2 были детально изучены в более ранних работах. Однако информации о процессах испарения и фазовых равновесиях в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в литературе не найдено. Отсюда следует целесообразность изучения процессов испарения и термодинамических свойств стеклообразующих расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, что привело к необходимости решения следующих задач:

- идентификации газовой фазы над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$;
- определения парциальных давлений молекулярных форм пара над образцами исследуемой системы;
- определения активностей компонентов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом дифференциальной масс-спектрометрии;
- определения скоростей испарения исследуемых образцов при высоких температурах;
- оценки избыточной энергии Гиббса в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом Даркена;
- рассмотрения возможностей применения полуэмпирического метода Колера для расчета термодинамических свойств трёхкомпонентных стеклообразующих расплавов на примере системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

2 Экспериментальная часть

2.1 Описание масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена

Масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена является сочетанием классического эффузионного метода Кнудсена и масс-спектрометрического анализа газовой фазы и, соответственно, позволяет идентифицировать состав пара и определять термодинамические свойства как молекулярных форм пара, так и компонентов в конденсированной фазе [50].

Классический эффузионный метод Кнудсена – это кинетический метод измерения давления насыщенного пара над конденсированными образцами, в котором делается допущение о сохранении состава молекул конденсированной фазы в газовой фазе при испарении, т.е. состав пара постулируется, а не определяется. В методе Кнудсена источником равновесного насыщенного пара является эффузионная камера Кнудсена. Камера Кнудсена – это изотермическая оболочка с отверстием в корпусе, в которой вещество можно нагреть до заданной температуры, и оно будет находиться в равновесии с насыщенным паром из-за того, что площадь поверхности испарения много больше площади эффузионного отверстия, через которое пар покидает камеру. К конструкции камеры предъявляют два условия. Во-первых, внутри камеры должно установиться термодинамическое равновесие конденсированная фаза – пар. Тогда состав проходящего через эффузионное отверстие пара (молекулярного пучка) будет соответствовать составу пара в камере. Во-вторых, длина свободного пробега молекул внутри камеры должна значительно превышать диаметр эффузионного отверстия. Только в этом случае величина обратного потока, возникающего из-за столкновения молекул между собой при прохождении ими эффузионного отверстия, пренебрежимо мала и можно считать, что количество покидающих камеру молекул соответствует количеству молекул, сталкивающихся с внутренней поверхностью камеры, имеющей ту же площадь, что и эффузионное отверстие. Правило о соотношении длины свободного пробега молекул в камере и диаметра эффузионного отверстия камеры применяется для оценки верхней границы давления, которое может быть определено с использованием

эффузионного метода Кнудсена. Максимальное измеряемое давление составляет 10 Па, если диаметр отверстия камеры равен 0.5 мм [51].

Для расчёта давления пара в эффузионной камере определяют массу образца до и после испарения или массу пара, сконденсировавшегося после того, как он покинул камеру Кнудсена через эффузионное отверстие. Затем, используя значение массы испарившегося вещества, определяют по уравнению Герца-Кнудсена (16) общее давление пара внутри эффузионной камеры.

$$p = \frac{q}{stL} \sqrt{\frac{2\pi RT}{M_i}}, \quad (16)$$

где p – давление насыщенного пара в камере, q – масса испарившегося вещества, s – площадь эффузионного отверстия, t – время испарения, L – коэффициент Клаузинга, T – абсолютная температура, M_i – молярная масса молекулярной формы пара.

Проблемой классического эффузионного метода Кнудсена является невозможность прямой идентификации молекулярных форм пара [51]. Поэтому в пятидесятых годах двадцатого века произошло объединение классического эффузионного метода Кнудсена и масс-спектрометрического анализа состава газовой фазы. Новый подход, получивший название масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена, позволяет идентифицировать состав газовой фазы и определять термодинамические свойства однокомпонентных и многокомпонентных систем как в конденсированной, так и в газовой фазе.

Схему высокотемпературного масс-спектрометрического эксперимента можно представить следующим образом. Полученный в результате нагревания исследуемого образца до заданной температуры молекулярный пучок покидает камеру Кнудсена и попадает в область ионизации (ионный источник). Наиболее часто используемым методом ионизации в высокотемпературной масс-спектрометрии является ионизация электронным ударом. Известно, что в результате ионизации электронным ударом в методе высокотемпературной масс-спектрометрии из молекулярных форм образуются ионы, отражающие состав молекулярного пучка. Под действием вытягивающего потенциала ионы выводятся из области ионизации, ускоряющее напряжение придаёт ионам энергию в несколько килоэлектронвольт. Ионы покидают ионный источник через заземлённую выходную щель. Следующим узлом масс-спектрометра является масс-анализатор, в котором в постоянном или переменном

электрическом или магнитном поле ионы разделяются по величине отношения молекулярной массы к заряду [51].

Регистрируемыми параметрами в методе ВТМС являются величины ионных токов, соответствующих ионам с определённым отношением молекулярных масс к заряду. Известно, что при использовании электронного удара как метода ионизации молекул пара могут образоваться ионы с той же химической формулой, что и формула молекулярной формы (продукты прямой ионизации или молекулярные ионы), или с другой формулой (продукты диссоциативной ионизации или осколочные ионы). Установление нейтральных молекул, из которых образовались ионы (или молекулярных предшественников ионов), является важной задачей как для идентификации состава газовой фазы и вычисления парциальных давлений молекулярных форм, так и для определения термодинамических свойств изучаемой системы.

Существует несколько методов установления молекулярных предшественников ионов. Наиболее распространённым подходом является определение энергии появления определённого вида ионов в масс-спектре пара над образцами исследуемой системы и соотнесение полученного значения энергии появления ионов с энергией ионизации соответствующего типа молекул. Если энергия появления ионов в пределах погрешности измеряемой величины равна энергии ионизации молекул, то ионы являются молекулярными. Если же энергия появления ионов больше энергии ионизации молекул, то ионы являются осколочными.

Известно [51], что величина парциального давления данной молекулярной формы пара внутри эффузионной камеры (p_i) прямо пропорциональна произведению интенсивности суммарного ионного тока, возникающего при ионизации данной молекулярной формы, на абсолютную температуру:

$$p_i = \frac{b}{\sigma_i} \sum_j I_{ji} T, \quad (17)$$

где I_{ji} – величина ионного тока, возникающего при ионизации молекулярной формы i газовой фазы с образованием иона j , T – абсолютная температура, σ_i – сечение ионизации i -той молекулы, b – коэффициент чувствительности прибора.

Суммирование производят по всем типам ионов, возникающих при ионизации молекулярной формы i .

Из-за того что коэффициент чувствительности является величиной непостоянной, используются различные методы для определения парциальных давлений молекулярных форм над изучаемыми системами. Один из них – метод сравнения ионных токов. Этот метод основан на последовательном измерении интенсивностей ионных токов, возникающих при ионизации молекулярных форм пара над двумя веществами, давление пара над одним из которых известно и принято в качестве стандарта:

$$p_i = \frac{I_i T_i \sigma_s \gamma_s p_s}{\sigma_i \gamma_i I_s T_s}, \quad (18)$$

где индексы s и i относятся к стандарту и изучаемому образцу, γ_i , γ_s – коэффициенты чувствительности вторичного электронного умножителя для исследуемого вещества и стандарта.

В настоящее время сечения ионизации рассчитаны для атомов многих элементов Периодической системы [52]. Сечения ионизации молекул вычисляют по правилу аддитивности атомных сечений. При этом считается, что умножение суммы атомных сечений ионизации на коэффициент 0.75 приводит к более корректным значениям величин сечения ионизации молекулы.

Известно, что коэффициент чувствительности вторичного электронного умножителя для исследуемых ионов находится в обратно пропорциональной зависимости от квадратного корня молекулярной массы ионов, то есть $\gamma_i \sim M_i^{-0.5}$ [52].

Как показано в литературе [50, 51, 52], метод высокотемпературной масс-спектрометрии позволяет использовать различные подходы для определения термодинамических свойств индивидуальных соединений и компонентов исследуемых систем на основании полученных значений парциальных давлений молекулярных форм пара над изучаемыми системами. В зависимости от состава пара над изучаемой системой целесообразно выбирать тот или иной подход. Если в пар переходят как минимум два компонента изучаемой системы, то можно применять метод Белтона-Фруехана [53], основанный на использовании уравнения Гиббса-Дюгема, или метод Некеля-Вагнера [54], в котором рассматривается связь между

химическими потенциалами компонентов системы и энергией Гиббса системы. Если в газовой фазе при испарении образцов исследуемой системы наряду с мономерными молекулярными формами образуются олигомерные молекулярные формы, то целесообразно использовать метод «олигомер-мономер» [55]. Другой подход предполагает использование определения активности компонента i (a_i) как отношения парциального давления молекулярной формы пара i над системой заданного состава и давления этой формы пара над индивидуальным компонентом i при одной и той же температуре (19). Этот подход в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена получил название дифференциальная масс-спектрометрия:

$$a_i = \left(\frac{p_i}{p_i^o} \right)_T, \quad (19)$$

где p_i , p_i^o – давление молекулярной формы пара компонента i над исследуемой системой и над индивидуальным компонентом.

Дифференциальная масс-спектрометрия предполагает испарение образцов изучаемой системы и одного из её компонентов в чистом виде из двух отдельных эффузионных камер в одном и том же опыте и сопоставление значений ионных токов, возникающих при ионизации исследуемых молекулярных форм пара над системой и над индивидуальным компонентом. С учётом этого формула для расчёта активности компонента i (19) примет вид (в случае, если компонент переходит в газовую фазу без изменения химической формулы):

$$a_i = \left(\frac{I_i}{I_i^o} \right)_T, \quad (20)$$

где I_i , I_i^o – интенсивности ионных токов, возникающих при ионизации молекулярных форм пара над системой заданного состава и над чистым компонентом соответственно.

Предположим, что испарение одного из компонентов системы протекает с диссоциацией по уравнению:



С учётом пропорциональности парциального давления молекулярной формы пара i произведению абсолютной температуры на величину суммарного ионного тока,

полученного при ионизации молекулярной формы пара i над изучаемой системой, активность компонента Bi_2O_3 можно рассчитать по формуле (22):

$$a_{\text{A}_2\text{O}_3} = \frac{p_A^2 \cdot p_{\text{O}_2}^{3/2}}{p_A^{\circ 2} \cdot p_{\text{O}_2}^{\circ 3/2}} = \frac{I_A^2 \cdot I_{\text{O}_2}^{3/2}}{I_A^{\circ 2} \cdot I_{\text{O}_2}^{\circ 3/2}}. \quad (22)$$

Обычно из-за проблем, возникающих при определении парциального давления кислорода, парциальное давление кислорода стремятся исключить из расчётных формул. Для рассматриваемого примера по формуле Герца-Кнудсена можно получить следующую связь между парциальными давлениями молекулярных форм пара, эффундирующих из камеры Кнудсена в стехиометрическом соотношении:

$$p_{\text{O}_2} = p_A \left(\frac{3}{4} \right) \sqrt{\frac{M_{\text{O}_2}}{M_A}}. \quad (23)$$

Тогда выражение (22) с учётом (23) можно записать так:

$$a_{\text{A}_2\text{O}_3} = \frac{p_A^{7/2}}{p_A^{\circ 7/2}} = \frac{I_A^{7/2}}{I_A^{\circ 7/2}}. \quad (24)$$

Таким образом, метод дифференциальной масс-спектрометрии позволяет определить активности компонентов в многокомпонентных системах. Известно, что величины активностей компонентов системы позволяют рассчитать различные термодинамические свойства системы, например, рациональные коэффициенты активности компонента (γ_i) с учётом его мольной доли в образце (x_i), химические потенциалы компонентов системы ($\Delta\mu_i$), энергию Гиббса образования системы (ΔG), а также соответствующие избыточные величины, такие как избыточные химические потенциалы компонентов ($\Delta\mu_i^E$) и избыточную энергию Гиббса системы (ΔG^E):

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i}, \quad (25)$$

$$\Delta\mu_i = RT \ln a_i, \quad (26)$$

$$\Delta G = \sum_i x_i \Delta\mu_i, \quad (27)$$

$$\Delta\mu_i^E = RT \ln \gamma_i, \quad (28)$$

$$\Delta G^E = \sum_i x_i \Delta\mu_i^E. \quad (29)$$

2.2 Аппаратура

Масс-спектрометрическая часть работы выполнена на масс-спектрометре МС-1301, разработанном в Институте аналитического приборостроения АН СССР. Для разделения ионов по величине отношения массы к заряду в приборе используется гомогенное секторное магнитное поле с радиусом центральной траектории, равным 300 мм, и углом отклонения ионов в 90° . В ионном источнике масс-спектрометра молекулярный пучок, а также пучки электронов и ионов расположены под углом 90° друг к другу (взаимно перпендикулярны). Разрешающая способность прибора составляет не менее 500, если использовать определение разрешающей способности на 10 % высоте пика. Ускоряющее напряжение в масс-спектрометре может быть задано на величине 3 кВ или 1.5 кВ. Первый режим соответствует ионам с величиной отношения массы к заряду от 1 до 500, а второй ионам с величиной отношения массы к заряду от 2 до 1000.

Для изучения процессов испарения и термодинамических свойств образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ использована вдвоенная однотемпературная молибденовая эффузионная камера Кнудсена, рис. 5, внутренняя поверхность которой покрыта тонким слоем иридия. Отношение площадей эффузионных отверстий к площадям испарения равны 1:100 для каждой ячейки эффузионной камеры. Из одной ячейки испарялся исследуемый образец, а из другой стандартное вещество. В качестве стандарта был выбран индивидуальный Bi_2O_3 , давление пара над которым надёжно определено в более ранних работах. Нагревание камеры Кнудсена осуществлялось печью сопротивления. Температуру регистрировали платино-платинородиевой термопарой.

Перед проведением эксперимента осуществлялась калибровка масс-спектрометра. Для этого определяли величины давлений пара и энтальпий сублимации кадмия, серебра и хлорида цезия и сравнивали их с данными, принятыми в литературе. Величины давлений пара и энтальпий сублимации первых двух веществ рекомендованы IUPAC как международные стандарты [56], а величины давления пара над CsCl надёжно определено ранее в литературе [57].

Сдвоенная эффузионная камера, использованная в работе, имела механизм перемещения, с использованием которого эффузионные отверстия ячеек сдвоенной

эффузионной камеры попеременно выводились на оптическую ось масс-спектрометра, что позволяло в одном опыте измерять интенсивности ионного тока, полученного при ионизации пара над исследуемым веществом и стандартом. С целью подтверждения идентичности условий испарения из двух ячеек эффузионной камеры проводили испарение CsCl и сравнивали интенсивности ионных токов, полученных при ионизации молекулярных форм пара, эффундирующих из каждой ячейки.

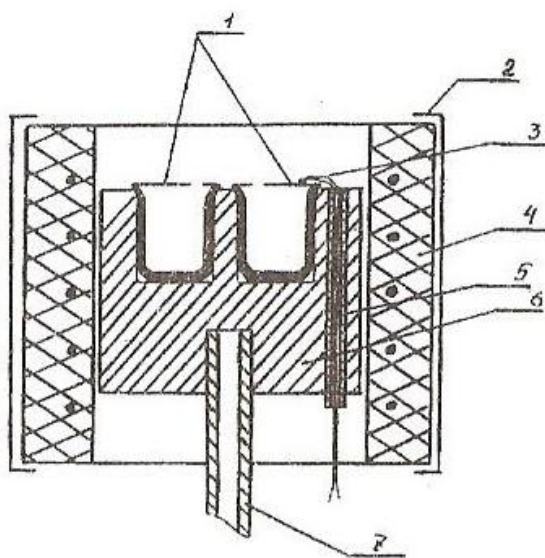


Рисунок 5. Сдвоенная эффузионная камера низкотемпературного испарителя. 1 – ячейки эффузионной камеры, 2 – экран, 3 – термопара, 4 – печь сопротивления, 5 – изолятор термопары, 6 – молибденовый блок, 7 – держатель.

2.3 Синтез и химический анализ исследуемых образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Как следует из анализа литературы, в которой приводится информация о синтезе стёкол, содержащих Bi_2O_3 , P_2O_5 и SiO_2 , оптимальные исходные вещества для синтеза стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ – это $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Bi_2O_3 и SiO_2 [5, 35, 43, 45], а наиболее подходящим материалом тигля для синтеза стёкол этой системы является корунд [35, 37, 45].

Для работы были синтезированы 25 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, 7 из которых относились к бинарной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. Синтез указанных образцов выполнен на основе $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, Bi_2O_3 и SiO_2 . Все реактивы относились к классу «ч.д.а.». Концентрации оксидов в образцах, рассчитанные из количества взятых для

синтеза веществ и определённые по результатам анализа, приведены в табл. 4 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и в табл. 5 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Образцы синтезировались методом переохлаждения расплава. Заданные количества исходных реагентов помещали в корундовый тигель, температуру которого постепенно повышали до начала реакции между компонентами. Затем температуру продолжали увеличивать до образования в тигле расплава оксидов. Расплав выдерживали определённое время при максимальной температуре синтеза. Для устранения неоднородностей проводилось периодическое перемешивание расплава кварцевой палочкой. Максимальная температура и время синтеза образцов были выбраны экспериментально так, чтобы расплав становился гомогенным и не слишком вязким. После выдержки при максимальной температуре расплав выливали в холодную металлическую форму за исключением случаев, когда он слишком быстро кристаллизовался. Полученные образцы отжигали при температуре 773 К в течение трёх часов для снятия внутренних напряжений. Особенности синтеза образцов и концентрации исходных веществ в образцах приведены в табл. 4 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и в табл. 5 для системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Последовательность синтеза образцов №№ 1-4 была следующей: нагревали исходные количества реагентов в корундовых тиглях до начала реакции (при этом жёлтый цвет смеси реагентов начинал темнеть). Для образцов №№ 1-4 температура начала реакции равнялась соответственно 1073 К, 1113 К, 1203 К и 1183 К. Поднимали температуру до тех пор, пока вязкость расплавов не становилась достаточно низкой для выработки расплавов. Выдерживали расплавы при максимальной температуре синтеза 20 минут, чтобы расплавы стали однородными, не содержали непроваров. Максимальная температура синтеза для образцов №№ 1-4 составила 1353 К, 1523 К, 1383 К и 1383 К соответственно. При максимальной температуре синтеза все расплавы были тёмно-красного цвета. После выливания расплавов образцов №№ 1-4 в холодную металлическую форму все расплавы желтели при остывании. Синтез образца № 5 отличался от синтеза образцов №№ 1-4 тем, что при выработке расплава образца № 5 в нём заметили непровар. Поэтому тигель с расплавом вернули в печь, подняли температуру до 1533 К и выдерживали при этой температуре 25 минут. Образец № 5 представляет собой белое стекло с синими пятнами на поверхности, возникшими из-за взаимодействия с металлической формой.

Таблица 4. Содержание оксидов в изученных образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ по синтезу, условия синтеза и описание полученных образцов.

NN образца	Содержание оксидов в образцах, молярные %		Максимальная температура синтеза (T_{max}), К	Время синтеза, мин		Примечания
	Bi_2O_3	P_2O_5		общее	при T_{max}	
1	90.0	10.0	1353	90	20	Жёлтое стекло
2	85.0	15.0	1523	90	20	Жёлтое стекло
3	80.0	20.0	1383	70	20	Жёлтое стекло
4	70.0	30.0	1383	85	20	Светло-желтое стекло
5	65.0	35.0	1533	60	25	Белое стекло с синими вкраплениями на поверхности
6	60.0	40.0	1533	120	20	Белое с жёлтоватыми включениями кристаллическое вещество
7	50.0	50.0	1683	125	25	Белый спёк

Таблица 5. Содержание оксидов в изученных образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по синтезу и результатам анализа методом рентгеноспектрального микроанализа [58], условия синтеза и краткое описание полученных образцов.

NN образца	Содержание оксидов в образцах, молярные %						Максималь- ная температура синтеза (T _{max}), К	Время синтеза, мин		Примечания
	Синтез			Анализ*				общее	при T _{max}	
	Bi ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂	Bi ₂ O ₃	P ₂ O ₅	SiO ₂				
15	20.0	40.0	40.0	26.8	41.9	31.2	1303	80	10	Тёмно-коричневый образец, содержащий мелкие кристаллы
16	30.0	35.0	35.0	39.0	42.9	18.1	1733	90	20	Бело-серое кристаллическое вещество
17	40.0	30.0	30.0	50.6	41.7	7.7	1573	120	20	Бело-серое кристаллическое вещество
18	50.0	25.0	25.0	45.7	37.5	16.8	1433	90	30	Бело-серое кристаллическое вещество
19	60.0	20.0	20.0	68.2	17.1	14.7	1223	64	20	Бело-серое кристаллическое вещество
20	70.0	15.0	15.0	72.7	12.8	14.5	1173	120	20	Бело-жёлтое кристаллическое вещество
21	80.0	10.0	10.0	83.0	6.3	10.7	1273	90	45	Жёлтое кристаллическое вещество
22	20.0	20.0	60.0	45.2	26.6	28.2	1833	180	50	Бело-серый спек с тёмными пятнами
23**	30.0	17,5	52,5	40.3	19.4	40.3	1723	125	30	Стекло тёмного цвета
24**	40.0	15.0	45.0	35.9	18.2	46.0	1523	210	115	Стекло тёмно-бордового цвета
25	50.0	12,5	37,5	58.1	13.3	28.7	1433	90	30	Стекло тёмного цвета
26	60.0	10.0	30.0	68.0	8.0	24.0	1273	60	20	Светло-жёлтое кристаллическое вещество
27	70.0	7,5	22,5	78.4	6.2	15.4	1223	75	20	
28	80.0	5.0	15.0	83.1	4.2	12.7	1173	130	130	Жёлтое стекло
29	25.0	75.0	0.0	29.8	70.2	0.0	1173	240	20	Чёрное непрозрачное стекло
30	24.0	71.0	5.0	29.8	67.3	3.0	1223	223	20	
31	22.0	68.0	10.0	28.0	64.4	7.6	1323	155	10	
32	21.0	64.0	15.0	27.3	61.6	11.1	1373	160	20	

* В результате анализа показано, что исследуемые образцы содержали Al_2O_3 , концентрация которого составила (2.8 ± 0.4) мол. %. В таблице приведены концентрации оксидов в исследуемых образцах без учёта примеси Al_2O_3 .

** Концентрация Al_2O_3 в этих образцах превысила 14 мол. %, поэтому термодинамические свойства, полученные масс-спектрометрическим методом для этих образцов, не будут приняты во внимание при дальнейшем рассмотрении.

При синтезе образца № 6 во время нагревания исходных веществ происходило вспенивание (образовалась твёрдая жёлтая пена). Максимальная температура синтеза – 1533 К. При этой температуре расплав выдержали 20 минут. Во время выработки расплав кристаллизовался. Образец № 6 был белый с жёлтоватыми включениями.

Взаимодействие реагентов при синтезе образца № 7 началось только при температуре 1353 К, а плавление при температуре 1533 К. Выдержка при максимальной температуре 1683 К продолжалась 25 минут. Расплав начал кристаллизоваться сразу же при извлечении тигля из печи. Кристаллизующийся расплав выскребли из тигля.

Для синтеза образца № 15 исходные вещества смешали в корундовом тигле. При повышении температуры в тигле наблюдалась химическая реакция с выделением газов. Нагрели тигель до максимальной температуры синтеза 1303 К и выдерживали при этой температуре 10 минут. После выдержки при максимальной температуре расплав вылили в холодную металлическую форму. Расплав кристаллизовался с образованием тёмно-коричневого образца.

При синтезе образца № 16 смесь исходных веществ не плавилась до температуры 1533 К. Выдержка расплава проводилась при максимальной температуре 1733 К в течение 20 минут. После выливания расплава в холодную форму он закристаллизовался. Образец – бело-серое кристаллическое вещество.

Синтез образцов №№ 17 и 18 характеризовался отсутствием реакции исходных веществ до 1273 К. Однако если для расплава № 18 температура 1433 К была достаточна для выработки, которую осуществили через 30 минут выдержки, то расплав № 17 выработать не удалось даже при 1473 К, так как он быстро застывал. Максимальная температура синтеза образца № 17 составила 1573 К. Оба образца представляли собой бело-серое кристаллическое вещество, причём на поверхности образца № 18 появились тёмные пятна при отливке из-за взаимодействия с металлом.

Во время синтеза образца № 19 реакции между исходными веществами не наблюдалось до температуры 1073 К. После выдержки в течение 20 минут при температуре 1223 К расплав стал однородным. Во время его отлива на металлическую форму произошла кристаллизация.

Для синтеза образца № 20 нагревали исходные вещества до температуры 1173 К. После выдержки в течение 20 минут расплав стал гомогенным и был выработан. В

то же время выдержкой при температуре 1173 К не удалось добиться гомогенности расплава № 21. Когда температуру увеличили на 50 К, получили гомогенный расплав, но вылить его не удалось. Поэтому увеличили температуру до 1273 К и выдержали расплав 45 минут. При выработке расплавы № 20 и № 21 кристаллизовались.

Половину исходных веществ для синтеза состава № 22 поместили в тигель при комнатной температуре, другую половину присыпали при температуре 1113 К. При нагревании до температуры 1833 К в течение 50 минут получить гомогенный расплав не удалось. При этой температуре наблюдалось сильное испарение содержимого тигля. Выработку осуществили выскребанием содержимого тигля металлической лопаткой. Отжиг не проводился. Образовался бело-серый спёк.

Образцы №№ 23, 24 и 25 начинали плавиться при температурах 1473 К, 1213 К и 1373 К соответственно. Поднимали температуру до исчезновения гетерогенности расплавов. Для образцов №№ 23, 24 и 25 максимальная температура синтеза составила 1723 К, 1523 К и 1433 К соответственно. Кристаллизация при выливании на металлическую форму не наблюдалась, и все три образца №№ 23, 24 и 25 представляли собой тёмные стёкла.

Для синтеза образцов №№ 26 и 27 исходные вещества нагревались до температур 1273 К и 1223 К соответственно и выдерживались 20 минут. Образовались гомогенные расплавы. В процессе выработки происходила кристаллизация расплавов. Исходные вещества для образца № 28 постепенно нагревали от комнатной температуры до 1173 К, при которой расплав выдержали до исчезновения неоднородностей. После выливания в металлическую форму образовалось жёлтое стекло.

Половину исходных веществ, отмеренных для синтеза образцов №№ 29 и 30, поместили в тигель при комнатной температуре. Постепенно нагрели тигли до температур 773 К и 673 К соответственно, при которых добавили в тигли маленькими порциями остатки исходных веществ, наблюдая бурление и кипение расплава. После того, как вещества были засыпаны полностью, расплавы выдерживались полчаса при тех же температурах, а затем температуру увеличивали с шагом 50 К. При каждой температуре выдерживали расплав некоторое время до прекращения протекания реакции. Максимальные температуры синтеза образцов №№ 29 и 30 – 1173 К и 1223

К соответственно. Оба расплава выдерживались при максимальной температуре 20 минут. В результате синтеза получились чёрные непрозрачные стёкла.

Исходные вещества для образцов №№ 31 и 32 засыпали в тигли при температурах 623 К и 533 К соответственно. Выдерживали реагирующую смесь при этих температурах в течение одного часа. Увеличенное время выдержки при температуре засыпки по сравнению с синтезом образцов №№ 29 и 30 позволило уменьшить время выдержки при промежуточных температурах. Максимальная температура синтеза – 1323 К с выдержкой 10 минут образца № 31 и 1373 К с выдержкой 20 минут образца № 32. После выливания в металлическую форму и отжига оба образца получились стеклообразными.

Содержание оксидов в изученных образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ было определено методом рентгеноспектрального микроанализа (РСМА) [58]. РСМА основан на возбуждении рентгеновского излучения пучком электронов в небольшой области твёрдого образца. В рентгеновском спектре изучаемой области образца содержатся линии, характеристические для элементов, присутствующих в данной области образца. Качественный анализ проводят, идентифицируя характеристические линии элементов в рентгеновском спектре образца. Для количественного определения содержания элементов необходимо сопоставить интенсивности линий определяемых элементов в рентгеновском спектре образца с интенсивностями тех же линий в спектре стандарта, в котором содержание определяемых элементов известно. РСМА позволяет с высокой точностью провести количественное определение содержания оксидов висмута, фосфора и кремния выбранной точке на поверхности образца. Таким образом, можно получить данные о количественном соотношении Bi_2O_3 , P_2O_5 , SiO_2 и изменении этого соотношения в любом направлении, а также определить общий химический состав. В отличие от методов анализа, требующих предварительной обработки образца (полного разложения, травления), данный метод в наибольшей степени отвечает задаче исследования как наименее разрушающий исследуемые образцы.

Для проведения РСМА были выбраны 18 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ с различным соотношением Bi_2O_3 , P_2O_5 и SiO_2 . Из предоставленных образцов изготавливались препараты с ровной поверхностью, на которую осуществлялось напыление углерода. Изучение состава проводилось на внешней поверхности и на

внутренних поверхностях образцов. Для этого образцы разрезали по нескольким направлениям. Полученные значения концентраций оксидов в образцах усреднялись для получения величин валовых составов образцов. Результаты общего химического анализа представлены в табл. 4 и 5. На рис. 6 показаны соотношения концентраций оксидов в изученных образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные по данным химического анализа методом РСМА.

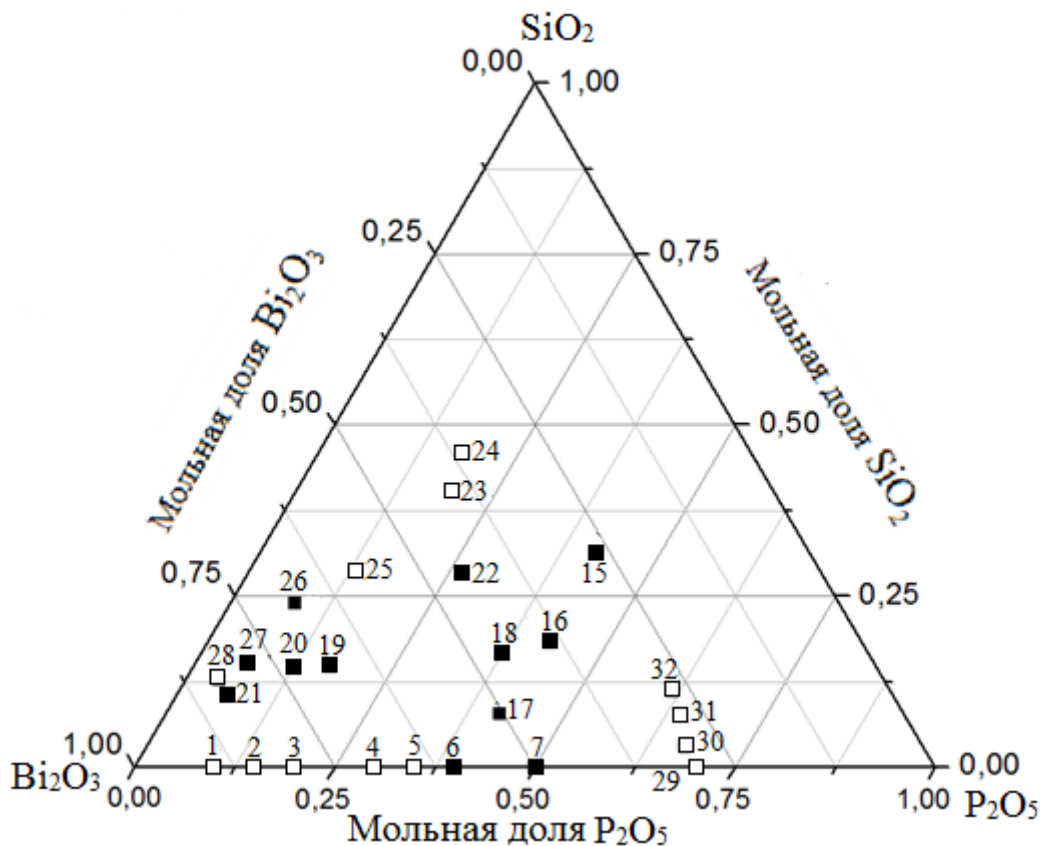


Рисунок 6. Изученные образцы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, содержание оксидов в которых приведено в табл. 4 и 5 по данным РСМА: \square - стекло, \blacksquare - кристаллы.

В образцах №№ 15, 22, 26 на внутренних поверхностях были обнаружены области неоднородного состава (не превышающие в диаметре 0.5 мм). С использованием электронного микроскопа были сделаны микрофотографии поверхностей с концентрационными неоднородностями. Микрофотография поперечного разреза образца № 15 приведена на рис. 7. Известно, что яркость изображения, отражающего фазовый состав, зависит от среднего атомного номера, который упрощённо можно рассчитать как сумму атомных номеров элементов, атомы которых присутствуют в данной фазе, умноженных на массовую долю атомов этих элементов в данной фазе. Таким образом, на рис. 7 светлые области соответствуют

фазам с высоким содержанием висмута, а тёмные области характеризуются высокой концентрацией кремния. Для того, чтобы подтвердить эти предположения, в точках 7, 8 и 9 на рис. 7 был определён локальный химический состав. Показано, что в точках 7 и 9 концентрация кремния, пересчитанная на оксид кремния, превышает 98 мол. %. При этом в этих точках содержание Bi_2O_3 и P_2O_5 много меньше среднего содержания этих оксидов. Состав образца в точке 8 характеризуется повышенным содержанием висмута и фосфора по сравнению со средним содержанием этих оксидов в образце, тогда как массовое содержание SiO_2 в точке 8 почти в два раза меньше общего содержания SiO_2 (18 мол. % SiO_2 по сравнению со средней концентрацией 31 мол. % SiO_2).

Следует отметить, что поверхности подготовленных к анализу образцов не содержали видимых концентрационных неоднородностей, а валовые составы поверхностей этих образцов незначительно отличались от общих составов образцов. На рис. 8 показаны микрофотография поверхности образца № 15, подготовленного к анализу.

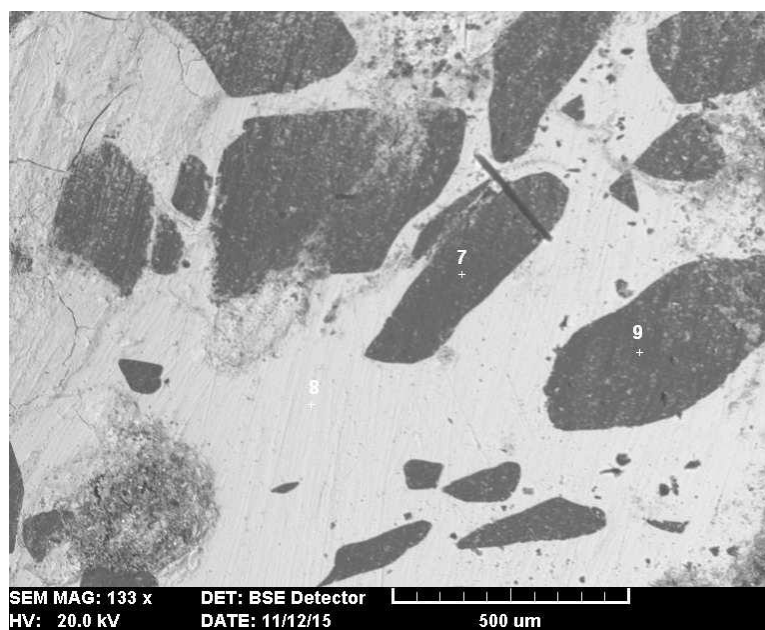


Рисунок 7. Микрофотография поперечного разреза образца № 15 Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 .

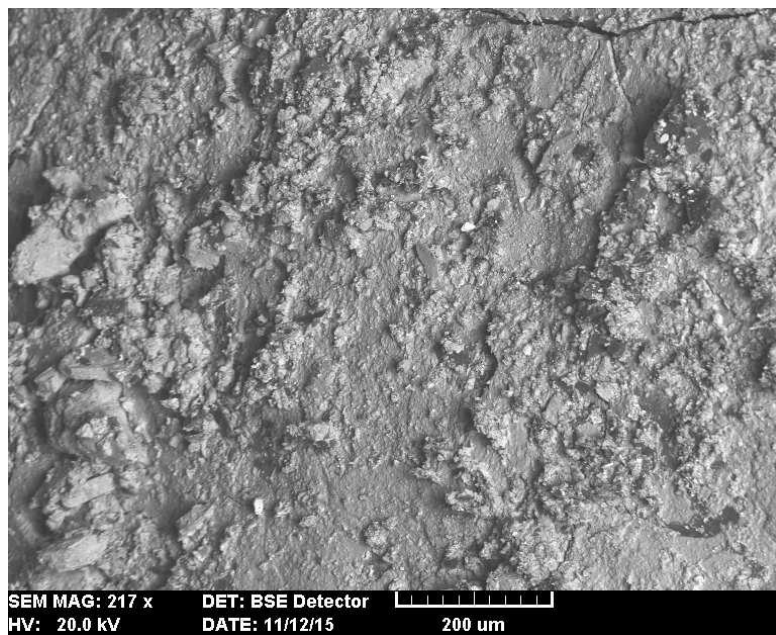


Рисунок 8. Микрофотография поверхности образца № 15 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, подготовленного к анализу.

Как следует из результатов проведённого анализа образцов:

1) все синтезированные образцы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ содержат определённое количество Al_2O_3 из-за того, что синтез проводился в корундовых тиглях, причём чем выше была максимальная температура синтеза образца, тем больше концентрация Al_2O_3 .

2) для образцов №№ 23 и 24, содержащих больше 14 мол. % Al_2O_3 , были определены активности Bi_2O_3 масс-спектрометрическим методом, но эти данные не учитывались при дальнейшем рассмотрении и расчёте термодинамических свойств образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

3) микрофотографии показали наличие концентрационных неоднородностей в образцах №№ 15, 22, 26. Природа этих неоднородностей, а также возможность большей гомогенизации образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ требуют дальнейшего изучения.

2.4 Определение температур стеклования и температур плавления образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Для определения температур стеклования в стёклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ (образцы №№ 23, 24, 25, 29, 30, 31, 32) изучены зависимости вязкости от

температуры. Вязкость определяли на кварцевом dilatометре-вискозиметре методом изгиба с использованием образцов размером $32 \times (2-4) \times (2-4)$ мм. При проведении эксперимента температура регистрировалась с точностью ± 1 К.

Устройство dilatометра-вискозиметра описано в [59]. Работа dilatометра-вискозиметра основана на использовании механотрона в качестве нуль-прибора. Механотрон преобразует изменения размера образца в электрические сигналы. Кварцевый стержень механотрона, передающий изменение размера образца на механотрон, в начале эксперимента не касается поверхности образца. Когда к стержню прикладывают нагрузку, на механотроне возникает электрический ток, который через усилитель направляется на систему изменения высоты опоры, на которой расположен механотрон. Механотрон опускается до тех пор, пока передающий стержень не соприкоснется с образцом. При этом ток на механотроне исчезает, а нагрузка передается образцу. Последующее изменение размеров образца приводит к появлению тока на механотроне и изменению высоты опоры, смещение которой равно изменению размеров образца.

Температурная зависимость вязкости была определена для пяти стёкол: образца № 23 (в температурном интервале 812 – 850 К), № 29 (для температур 685 – 720 К), № 30 (в температурном интервале 685 – 719 К), № 31 (для температур 704 – 743 К), № 32 (в температурном интервале 700 – 741 К). Вязкость всех пяти стёкол линейно зависит от температуры согласно уравнению Френкеля-Андраде (30), которое справедливо для высоковязких расплавов в узком диапазоне надлигвидусных температур [60]:

$$\lg \eta = A + \frac{B}{T}, \quad (30)$$

где η – вязкость, A и B – параметры, постоянные в интервале температур, для которого справедливо уравнение (30).

В табл. 6 приведены коэффициенты A и B уравнения Френкеля-Андраде, рассчитанные по методу наименьших квадратов из экспериментальных данных, а также температуры стеклования образцов №№ 23, 29, 30, 31, 32. В качестве температуры стеклования согласно [61, 62] принята температура, при которой вязкость расплава становится равной 10^{12} Па·с.

Таблица 6. Коэффициенты А и В уравнения Френкеля-Андраде, а также температуры стеклования образцов №№ 23, 29, 30, 31, 32, определённые в настоящей работе.

№№ стекла	А и В в уравнении (30)		Температура стеклования, К
	А	В	
23	38±3	41000±2000	808
29	24.6±0.2	25300±200	672
30	30±2	29000±1000	677
31	21.3±0.8	23800±600	693
32	18±5	22000±3000	691

Были предприняты попытки измерения вязкости образцов №№ 24, 25, 26, 27. Для стёкол №№ 24 и 25 наблюдалось вязкое течение при температурах 673-773 К, однако зависимость вязкости от температуры определить не удалось из-за того, что вязкость увеличивалась с повышением температуры. Поведение стёкол №№ 24 и 25 указывает на протекание побочных процессов при размягчении, таких как кристаллизация или ликвация. При нагревании образцов №№ 26 и 27 до температуры 1073 К было отмечено их тепловое расширение, но не наблюдалось вязкое течение. Таким образом, был сделан вывод о том, что эти образцы являются не стёклами, а кристаллическими веществами.

10 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, синтезированные для настоящего исследования, были не стеклообразными, а кристаллическими. Изучение процессов испарения указанных образцов было затруднено из-за отсутствия фазовой диаграммы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Это привело к необходимости проведения дополнительных физико-химических исследований таких, как комплексный термический анализ и рентгеновский фазовый анализ кристаллических образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Для десяти кристаллических образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ №№ 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26 и 27 были определены температуры плавления и энтальпии плавления методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Комплексный термический анализ проводили при нагревании со скоростью 20 К в минуту в динамической атмосфере воздуха в различных интервалах температур, начиная от 313 К. При анализе проводилось одновременное определение изменений массы образца в процентах от исходной массы навески по кривым термогравиметрического анализа и

изменений энтальпии, сопровождающих фазовые переходы, по кривым дифференциальной сканирующей калориметрии. Более подробная информация о проведённом в настоящей работе дифференциальном термическом анализе образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ приведена в приложении А. В табл. 7 приведены полученные в настоящей работе температуры и энтальпии плавления образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ №№ 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26, 27.

Таблица 7. Температуры и энтальпии плавления кристаллических образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии, и соответствующие указанным образцам доминирующие фазы, идентифицированные методом рентгеновского фазового анализа в настоящей работе.

№№ образцов*	Температура плавления, К	Энтальпия плавления, кДж/моль	Основные кристаллические фазы, идентифицированные методом РФА
15	1009	0.9	BiPO_4
16	1498	23.6	BiPO_4
17	1207	10.9	BiPO_4
18	1134	18.3	Bi_2O_3 ; фаза, подобная $\text{Bi}_{2.07}\text{P}_{0.93}\text{O}_{20.43}$; $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$
19	1080	21.2	Фазы, подобные $\text{Ca}_3\text{Bi}(\text{PO}_4)_3$ и $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$; SiO_2
20	1117	20.6	Фаза, подобная $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.68}\text{Pb}_{0.52}\text{Cl}_{9.14}$; BiO
21	1097	20.7	$\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$; $\text{Bi}_{3.69}\text{P}_{0.31}\text{O}_{6.31}$
22	1208	2.2	BiPO_4 ; $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$
26	1098	20.0	BiO ; Bi_4O_7 ; SiO_2
27	1114	25.2	Bi_2O_3 ; BiO ; $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$

* Номера образцов исследуемой системы приведены в табл. 5.

В образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ №№ 15, 22 и 26 при нагревании наблюдался эндотермический эффект при температуре 846 К, характерный для перехода α -кварц $\rightarrow\beta$ -кварц, который свидетельствовал о присутствии нескольких процентов кварца в указанных образцах. Следует принять во внимание, что на микрофотографиях внутренних поверхностей образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ №№

15, 22 и 26 были обнаружены области концентрационных неоднородностей, одни из которых обогащены SiO_2 , а другие Bi_2O_3 и P_2O_5 , как указывалось в разделе 2.3.

Определение фазового состава десяти образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ №№ 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26 и 27 выполнено в настоящей работе методом рентгеновского фазового анализа на дифрактометре ДРОН-6 в диапазоне углов 2θ от 10° до 80° . Более подробная информация о проведении рентгеновского фазового анализа образцов исследуемой системы приведена в приложении Б. В табл. 7 приведены доминирующие фазы, идентифицированные методом рентгеновского фазового анализа в кристаллических образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$.

Таким образом,

1) по результатам определения вязкости стёкол №№ 23, 29, 30, 31, 32 можно сделать вывод о том, что при температурах масс-спектрометрического опыта (900-1000 К) указанные стёкла находились в расплаве.

2) исходные кристаллические образцы при температурах эксперимента находились в твёрдой фазе. Отсюда следовало, что для расчёта термодинамических свойств расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по полученным масс-спектрометрическим методом величинам активностей Bi_2O_3 в образцах исследуемой системы требовалось рассчитать активности Bi_2O_3 при температуре 1273 К, при которой кристаллические образцы являются расплавами. Это было необходимо из-за того, что методы Даркена и Колера, с использованием которых были рассчитаны термодинамические свойства расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в этой работе, корректно применять только к гомогенным жидким системам [63].

2.5 Результаты масс-спектрометрического изучения процессов испарения и термодинамических свойств компонентов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

2.5.1 Процессы испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Процессы испарения 25 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, 7 из которых относились к бинарной системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, изучены масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, особенности которого описаны в разделе 2.1. В масс-спектрах пара над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в температурном

интервале 900-1000 К были идентифицированы ионы Bi^+ , O_2^+ и в одном случае над образцом № 29 системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, содержащим 29.8 мол. % Bi_2O_3 , также ионы $\text{P}_4\text{O}_{10}^+$ и P_3O_7^+ , характерные для испарения P_4O_{10} . При повышении температуры до 1200 К в масс-спектрах пара над исследуемыми образцами появлялись ионы Bi_2^+ , BiO^+ , Bi_4O_6^+ , интенсивность которых быстро уменьшалась из-за обогащения конденсированной фазы P_2O_5 и SiO_2 вследствие избирательного испарения Bi_2O_3 .

Для определения молекулярного предшественника иона Bi^+ в паре над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ была измерена методом исчезновения ионных токов энергия появления иона Bi^+ , составившая (7.4 ± 0.3) эВ. Значение энергии появления иона Bi^+ в масс-спектре пара над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в пределах погрешности эксперимента совпадало со значением энергии ионизации атомарного висмута [64]. При этом на кривой эффективности ионизации не наблюдалось перегибов. Следовательно, ион Bi^+ в масс-спектрах пара над образцами исследуемой системы являлся молекулярным, а испарение образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в температурном интервале 900-1000 К в основном протекало по уравнению (1).

Масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе были определены интенсивности ионных токов Bi^+ (приложение В), полученных в результате ионизации молекулярных форм пара над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ заданного состава и над индивидуальным Bi_2O_3 , которые испарялись из двух различных ячеек сдвоенной эффузионной камеры в одном и том же опыте. На основании значений интенсивностей ионных токов Bi^+ были определены методом сравнения ионных токов по формуле (18) давления пара атомарного висмута над образцами исследуемой системы при температуре 950 К. Для случая испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и индивидуального Bi_2O_3 из сдвоенной однотемпературной эффузионной камеры уравнение (18) принимает следующий вид:

$$p_{\text{Bi}} = \frac{I_{\text{Bi}} p_{\text{Bi}}^o}{I_{\text{Bi}}^o}, \quad (31)$$

где p_{Bi} , I_{Bi} , p_{Bi}^o , I_{Bi}^o - давления пара атомарного висмута и величины ионного тока Bi^+ над исследуемым образцом и над индивидуальным Bi_2O_3 соответственно.

Парциальное давление кислорода было рассчитано по формуле (23) с учётом того, что Bi_2O_3 испаряется конгруэнтно из изучаемых образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и молекулярные формы пара покидают камеру Кнудсена в стехиометрическом соотношении. Парциальные давления атомарного висмута и молекулярного кислорода в паре над образцами систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К приведены в табл. 8 и 9 соответственно.

Таблица 8. Парциальные давления атомарного висмута и молекулярного кислорода в паре над изученными образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ при температуре 950 К, определённые в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

NN образца*	Содержание оксидов, мол. %		Парциальные давления молекулярной формы пара p_i , Па	
	Bi_2O_3	P_2O_5	$p_{\text{Bi}} \cdot 10^4$	$p_{\text{O}_2} \cdot 10^4$
1	90.0	10.0	88	2.6
2	85.0	15.0	40	1.2
3	80.0	20.0	33	1.0
4	70.0	30.0	25	0.7
5	65.0	35.0	22	0.6
6	60.0	40.0	18	0.5
7	50.0	50.0	15	0.4

* Номера образцов исследуемой системы и концентрации оксидов в образцах приведены в табл. 4.

Таблица 9. Парциальные давления атомарного висмута и молекулярного кислорода в паре над изученными образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, определённые в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

NN образца*	Содержание оксидов, мол. %			Парциальные давления молекулярной формы пара p_i , Па	
	Bi_2O_3	P_2O_5	SiO_2	$p_{\text{Bi}} \cdot 10^4$	$p_{\text{O}_2} \cdot 10^4$
15	26.8	41.9	31.2	8.3	2.4
16	39.0	42.9	18.1	13.3	3.8
17	50.6	41.7	7.7	7.4	2.1
18	45.7	37.5	16.8	10.1	2.9
19	68.2	17.1	14.7	16.4	4.7
20	72.7	12.8	14.5	23.9	6.9
21	83.0	6.3	10.7	80.5	23.3
22	45.2	26.6	28.2	9.7	2.8
23	40.3	19.4	40.3	10.6	3.1
24	35.9	18.2	46.0	10.3	3.0
25	58.1	13.3	28.7	17.7	5.1
26	68.0	8.0	24.0	13.4	3.9
27	78.4	6.2	15.4	34.2	9.9
28	83.1	4.2	12.7	34.6	10.0
29	29.8	70.2	0.0	11.6	3.4
30	29.8	67.3	3.0	9.6	2.8
31	28.0	64.4	7.6	11.0	3.2
32	27.3	61.6	11.1	10.7	3.1

* Номера образцов исследуемой системы и концентрации оксидов в образцах приведены в табл. 5.

С использованием найденных значений парциальных давлений пара атомарного висмута над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ были получены скорости испарения образцов при температуре 950 К. Для этого уравнение Герца-Кнудсена (16) было приведено к следующему виду:

$$\frac{q_i}{st} = \frac{p_i L}{\sqrt{T/M_i}}, \quad (32)$$

где левая часть уравнения представляет собой массу вещества i , испарившегося с поверхности площадью s за время t , то есть скорость испарения вещества с поверхности. В качестве s принята площадь дна эффузионной камеры. При определении скорости испарения образца суммировались массы вещества, испарившегося в виде атомарного висмута и молекулярного кислорода. Величины скоростей испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ даны в табл. 10.

Таблица 10. Скорости испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, полученные в настоящей работе масс-спектрометрическим методом.

NN образца*	Содержание оксидов, мол. %			Скорости испарения образцов, мг/см ² *час
	Bi_2O_3	P_2O_5	SiO_2	
15	26.8	41.9	31.2	19.7
16	39.0	42.9	18.1	31.4
17	50.6	41.7	7.7	17.5
18	45.7	37.5	16.8	24.0
19	68.2	17.1	14.7	38.7
20	72.7	12.8	14.5	56.5
21	83.0	6.3	10.7	190.4
22	45.2	26.6	28.2	23.0
23	40.3	19.4	40.3	25.1
24	35.9	18.2	46.0	24.4
25	58.1	13.3	28.7	41.8
26	68.0	8.0	24.0	31.6
27	78.4	6.2	15.4	80.8
28	83.1	4.2	12.7	81.9
29	29.8	70.2	0.0	64.3**
30	29.8	67.3	3.0	22.8
31	28.0	64.4	7.6	26.0
32	27.3	61.6	11.1	25.3

* Номера образцов исследуемой системы и концентрации оксидов в образцах приведены в табл. 5.

** Скорость испарения образца № 29 определялась на основании величин парциальных давлений Bi , O_2 и P_4O_{10} .

2.5.2 Определение термодинамических свойств компонентов в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

На основании величин интенсивностей ионных токов Bi^+ , полученных при ионизации атомарного висмута в паре над образцами исследуемой системы и над индивидуальным Bi_2O_3 , были определены активности Bi_2O_3 в изученных образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К методом дифференциальной масс-спектрометрии по формуле (24).

Активности Bi_2O_3 в образцах бинарной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ приведены в табл. 11. Активности второго компонента P_2O_5 в образцах этой системы были рассчитаны по уравнению Гиббса-Дюгема (33) с учётом связи (25) между активностями и коэффициентами активности компонентов:

$$\lg \gamma_{\text{P}_2\text{O}_5} = - \int_{\lg \gamma_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^0}^{\lg \gamma_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \frac{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{x_{\text{P}_2\text{O}_5}} d \lg \gamma_{\text{Bi}_2\text{O}_3}, \quad (33)$$

где $\gamma_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^0$ – коэффициент активности Bi_2O_3 при $x_{\text{P}_2\text{O}_5} = 1$ (мол. доли).

Таблица 11. Активности и избыточные химические потенциалы компонентов, а также избыточные энергии Гиббса в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, при температуре 950 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

Содержание оксидов в образцах, мол. %		a_i		кДж/моль		
Bi_2O_3	P_2O_5	Bi_2O_3	P_2O_5	$\Delta \mu_i^E$		ΔG^E
				Bi_2O_3	P_2O_5	
90	10	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-11}$	-21.8	-176.9	-37.3
85	15	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-10}$	-24.8	-155.2	-44.3
80	20	$1.9 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	-48.2	-42.1	-46.9
70	30	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	-54.3	-22.5	-44.8
65	35	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	-57.8	-15.2	-42.9
60	40	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	-62.1	-8.0	-40.5
50	50	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	-65.2	-4.1	-34.7

Активности Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные методом дифференциальной масс-спектрометрии, приведены в табл. 12. Для оценки величин избыточных энергий Гиббса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ был использован метод Даркена, который будет детально рассмотрен далее в разделе 2.6.

Таблица 12. Активности и избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии.

NN образца*	Содержание оксидов, мол. %			$a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^{**}$	$\Delta\mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^E$, кДж/моль
	Bi_2O_3	P_2O_5	SiO_2		
15	26.8	41.9	31.2	$(3.0\pm0.7)\cdot10^{-5}$	-71.8
16	39.0	42.9	18.1	$(8.4\pm1.4)\cdot10^{-5}$	-66.7
17	50.6	41.7	7.7	$(1.3\pm0.1)\cdot10^{-5}$	-83.3
18	45.7	37.5	16.8	$(4.0\pm0.5)\cdot10^{-5}$	-73.8
19	68.2	17.1	14.7	$(2.0\pm0.2)\cdot10^{-4}$	-64.1
20	72.7	12.8	14.5	$(7.8\pm0.9)\cdot10^{-4}$	-54.0
21	83.0	6.3	10.7	$(5.29\pm0.14)\cdot10^{-3}$	-39.9
22	45.2	26.6	28.2	$(2.8\pm0.4)\cdot10^{-5}$	-76.6
23	40.3	19.4	40.3	$(4.0\pm1.2)\cdot10^{-5}$	-72.8
24	35.9	18.2	46.0	$(3.2\pm0.3)\cdot10^{-5}$	-73.7
25	58.1	13.3	28.7	$(1.6\pm0.5)\cdot10^{-4}$	-64.5
26	68.0	8.0	24.0	$(9\pm2)\cdot10^{-5}$	-70.9
27	78.4	6.2	15.4	$(4.3\pm1.0)\cdot10^{-3}$	-41.1
28	83.1	4.2	12.7	$(2.9\pm0.3)\cdot10^{-3}$	-44.8
29	29.8	70.2	0.0	$(4.3\pm0.3)\cdot10^{-5}$	-69.9
30	29.8	67.3	3.0	$(2.6\pm0.3)\cdot10^{-5}$	-73.7
31	28.0	64.4	7.6	$(4.1\pm0.4)\cdot10^{-5}$	-69.8
32	27.3	61.6	11.1	$(3.7\pm0.7)\cdot10^{-5}$	-70.3

* Номера образцов исследуемой системы и концентрации оксидов в образцах приведены в табл. 5.

** В качестве погрешности даны средние квадратические отклонения от среднего арифметического.

2.6 Оценка термодинамических свойств расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по данным о химических потенциалах Bi_2O_3 методом Даркена

В результате проведения масс-спектрометрического эксперимента в настоящей работе были определены избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, раздел 2.5.2. Термодинамические свойства двух других компонентов указанной системы масс-спектрометрически определить не удалось из-за низкой летучести P_2O_5 и SiO_2 над исследованными образцами, поэтому для расчёта величин избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ целесообразно использовать уравнение Гиббса-Дюгема. Один из методов интегрирования уравнения Гиббса-Дюгема, содержащего две неизвестные парциальные молярные величины из трёх, был предложен Даркеном [65]. Использованное в работе соотношение, полученное в рамках указанного подхода, имеет следующий вид:

$$\Delta G^E = (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) \left[\Delta G^E_{(x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}=0)} + \int_0^{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \frac{\Delta \mu^E_{\text{Bi}_2\text{O}_3}}{(1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3})^2} dx_{\text{Bi}_2\text{O}_3} \right]_{\frac{x_{\text{P}_2\text{O}_5}}{x_{\text{SiO}_2}}}, \quad (34)$$

где $\Delta \mu^E_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$ – избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 , значения которых известны для образцов трёхкомпонентной системы с постоянным соотношением мольных долей P_2O_5 и SiO_2 , $\Delta G^E_{(x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}=0)}$ – величины избыточных энергий Гиббса в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при том же соотношении мольных долей P_2O_5 и SiO_2 , при котором осуществлялось интегрирование.

При использовании уравнения (34) необходимо учитывать следующие ограничения: 1) ΔG^E должна быть равна нулю для каждого индивидуального компонента системы, 2) закон Генри должен быть применим для всех компонентов системы при бесконечном разбавлении, 3) не должно быть областей несмешиваемости, пересекающих линии, вдоль которых ведётся интегрирование, при постоянном соотношении компонентов.

Следует отметить, что применение метода Даркена для расчёта избыточной энергии Гиббса образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ на основе результатов, полученных в настоящей работе, сталкивается с тремя значительными трудностями. Первая трудность связана с тем, что определение температур плавления

синтезированных для настоящего исследования кристаллических образцов исследуемой системы, раздел 2.4, показало, что все кристаллические образцы находятся в твёрдой фазе при температуре масс-спектрометрических экспериментов. По этой причине величины активностей Bi_2O_3 кристаллических образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ были пересчитаны к температуре 1273 К, при которой эти образцы являются расплавами. Методика пересчёта значений активностей Bi_2O_3 кристаллических образцов исследуемой системы описана в приложении Г. Для стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ было сделано допущение о том, что парциальная молярная энтальпия смешения Bi_2O_3 равна нулю, то есть активности Bi_2O_3 в стёклах исследуемой системы при температуре 1273 К были приняты такими же, как и при температуре 950 К. В табл. 13 приведены значения активностей Bi_2O_3 в кристаллических образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные экспериментально в настоящей работе масс-спектрометрическим методом при температуре 950 К и рассчитанные при температуре 1273 К, как описано в приложении Г.

Таблица 13. Активности Bi_2O_3 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 950 К и рассчитанные при температуре 1273 К по методике, описанной в приложении Г.

NN образца*	Активности Bi_2O_3 при температуре:	
	950 К	1273 К
15	$3.0 \cdot 10^{-5}$	$3.4 \cdot 10^{-5}$
17	$1.3 \cdot 10^{-5}$	$1.5 \cdot 10^{-5}$
18	$4.0 \cdot 10^{-5}$	$6.2 \cdot 10^{-5}$
19	$2.0 \cdot 10^{-4}$	$5.7 \cdot 10^{-4}$
20	$7.8 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-3}$
21	$5.3 \cdot 10^{-3}$	$3.4 \cdot 10^{-2}$
22	$2.8 \cdot 10^{-5}$	$5.3 \cdot 10^{-5}$
26	$9 \cdot 10^{-5}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$
27	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$5.0 \cdot 10^{-3}$

* Номера образцов исследуемой системы приведены в табл. 5.

Другая проблема, с которой пришлось столкнуться, - это отсутствие среди образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученных в настоящей работе, серии образцов с постоянным соотношением мольных долей P_2O_5 и SiO_2 , по которой можно было бы провести интегрирование. Для осуществления интегрирования по формуле (34) были проведены линии изоактивностей Bi_2O_3 в треугольнике Гиббса-Розебома, на котором были представлены значения активностей Bi_2O_3 исследованных образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Затем были рассчитаны величины избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 составов исследуемой системы, лежащих на пересечении линий изоактивности Bi_2O_3 и секущей, которая соединяет вершину треугольника Гиббса-Розебома с $x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} = 1$ (мол. дол.) и состав в бинарной системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ с определённым соотношением мольных долей P_2O_5 и SiO_2 . Полученные таким образом величины избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ относятся к одному и тому же соотношению мольных долей P_2O_5 и SiO_2 , равному этому же отношению в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. На рис. 9 и 10 приведены линии изоактивностей Bi_2O_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температурах 950 К и 1273 К. Величины активностей Bi_2O_3 в стёклах бинарных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К были приняты такими же, как и при температуре 950 К.

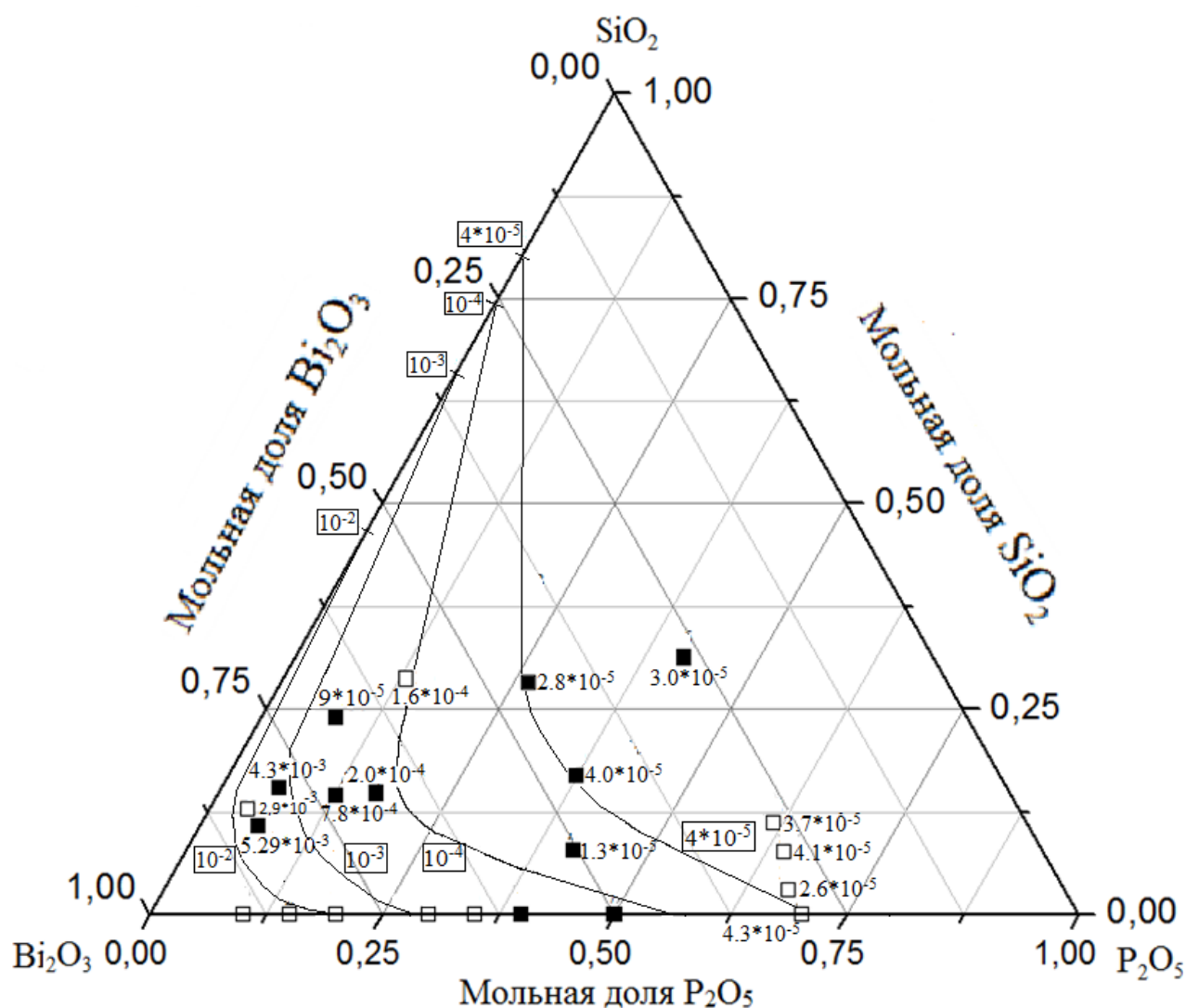


Рисунок 9. Линии изоактивностей Bi_2O_3 в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, интерполированные из экспериментальных данных при температуре 950 К. Значения активностей Bi_2O_3 , которым соответствуют полученные линии изоактивностей, указаны рядом с кривыми в рамках. Обозначения полученных образцов следующие: \square - стекло, \blacksquare - кристаллы.

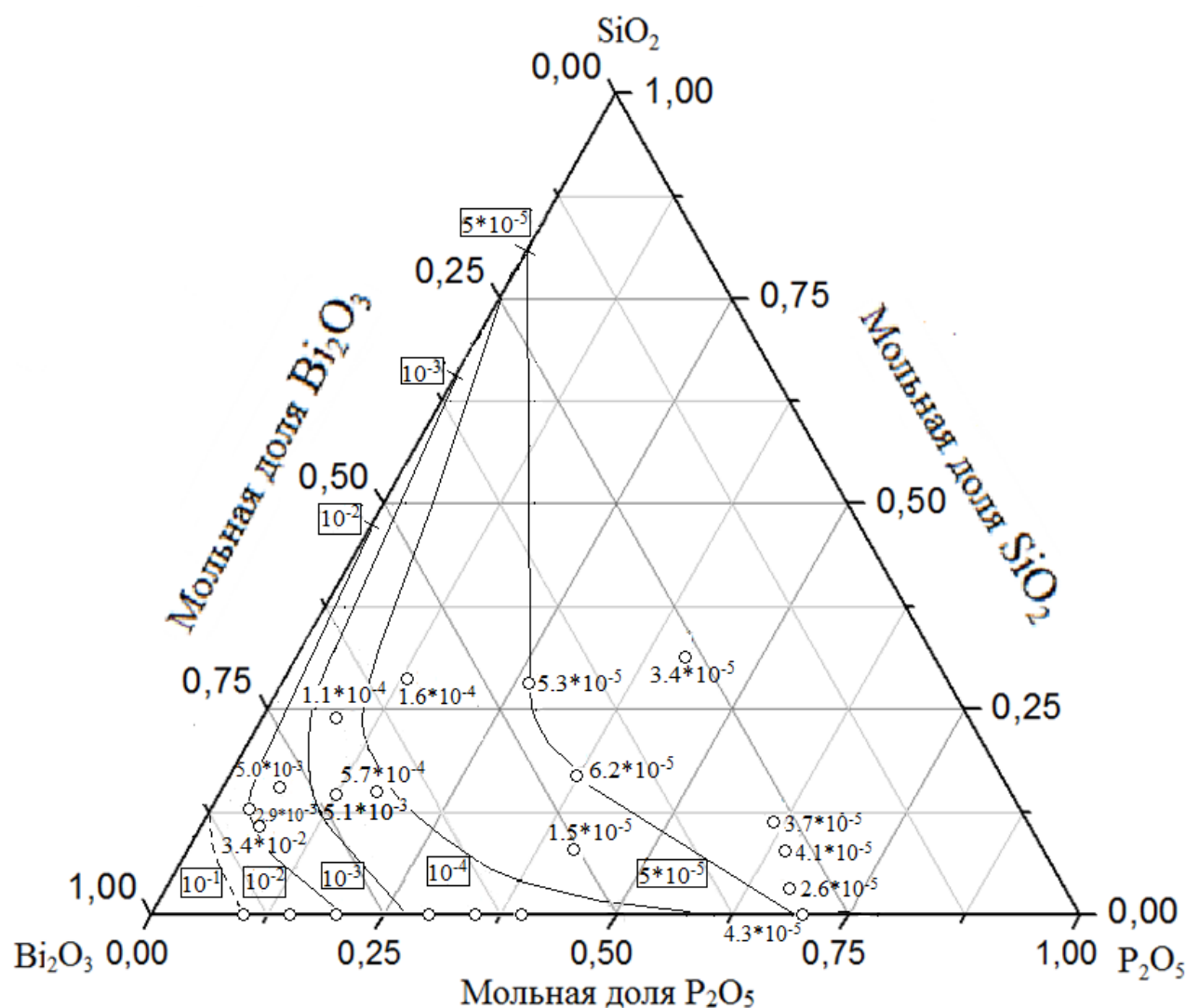


Рисунок 10. Линии изоактивностей Bi_2O_3 в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Значения активностей Bi_2O_3 , которым соответствуют полученные линии изоактивностей Bi_2O_3 , указаны рядом с кривыми в рамках. \circ - расплавы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, изученные в настоящей работе. Пунктиром обозначена линия изоактивности Bi_2O_3 , для которой нет рядом лежащих изученных образцов.

Третьей проблемой при расчёте величин избыточных энергий Гиббса образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом Даркена является отсутствие экспериментальных данных о величинах термодинамических свойств компонентов системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Поэтому активности P_2O_5 и SiO_2 в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ были взяты из работы [66], в которой проведено моделирование термодинамических свойств расплавов системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и рассчитаны активности P_2O_5 и SiO_2 при температуре 1873 К. Для расчёта избыточных энергий Гиббса системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ активности P_2O_5 и SiO_2 в расплавах и

стёклах при температурах 950 К и 1273 К были приняты такими же, как и при температуре 1873 К.

Таким образом, следует отметить следующие приближения, сделанные при расчете величин избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методом Даркена:

- проведение расчёта с использованием значений активностей P_2O_5 и SiO_2 в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученных в результате моделирования при температуре 1873 К, для определения величин избыточных энергий Гиббса системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К и 1273 К;

- для расчёта при температуре 1273 К равенство нулю парциальной молярной энтальпии смешения Bi_2O_3 в стёклах, то есть отсутствие пересчёта активностей Bi_2O_3 в стёклах трёхкомпонентной и бинарных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ от температуры 950 К к температуре 1273 К;

- для расчёта при температуре 950 К приближение о том, что метод Даркена применим к образцам системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, находящимся в твёрдой фазе.

Из-за необходимости введения указанных допущений при расчёте величин избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по методу Даркена корректность применения указанного подхода снижается, поэтому далее будет использован термин «оценка по методу Даркена».

В табл. 14 и 15 приведены результаты оценки величин избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ для составов с постоянными отношениями мольных долей P_2O_5 и SiO_2 , равными 1, 1/3 и 3, при температурах 950 К и 1273 К с использованием метода Даркена.

Таблица 14. Избыточные энергии Гиббса образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, оцененные по методу Даркена [65] при температуре 950 К в настоящей работе.

Мольные доли оксидов			ΔG^E , кДж/моль
$X_{\text{P}_2\text{O}_5}/X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	
1	0.87	0.07	-48.7
	0.78	0.11	-51.4
	0.65	0.17	-46.4
	0.46	0.27	-33.8
1/3	0.86	0.11	-46.8
	0.77	0.18	-48.7
	0.53	0.35	-39.9
	0.36	0.48	-28.8
3	0.86	0.04	-47.7
	0.77	0.06	-49.9
	0.63	0.09	-43.1
	0.45	0.14	-31.2

Таблица 15. Избыточные энергии Гиббса расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, оцененные по методу Даркена [65] при температуре 1273 К в настоящей работе.

Мольные доли оксидов			ΔG^E , кДж/моль
$X_{\text{P}_2\text{O}_5}/X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	
1	0.89	0.05	-54.2
	0.83	0.08	-65.2
	0.76	0.12	-68.4
	0.67	0.17	-63.4
	0.46	0.27	-36.4
1/3	0.88	0.09	-53.5
	0.83	0.13	-63.1
	0.73	0.20	-65.5
	0.62	0.28	-59.3
	0.35	0.49	-24.4
3	0.90	0.02	-50.1
	0.82	0.04	-62.9
	0.75	0.06	-65.1
	0.64	0.09	-57.9
	0.44	0.14	-32.0

2.7 Расчёт термодинамических свойств расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по данным о свойствах соответствующих бинарных систем полуэмпирическим методом Колера

Метод Колера – полуэмпирический метод расчёта термодинамических свойств растворов трёхкомпонентной системы с использованием данных о термодинамических свойствах составляющих её бинарных подсистем. Эмпирическое соотношение (35) для расчёта избыточных энергий Гиббса растворов трёхкомпонентной системы по значениям избыточных энергий Гиббса в бинарных подсистемах, предложенное Колером [67], основано на предположении о том, что добавление третьего компонента в раствор бинарной системы не изменяет существенно характеристик взаимодействия между её компонентами:

$$\Delta G^E = \sum_{i=1, i < j}^3 [\Delta G_{ij}^E]_{x_i/x_j} (x_i + x_j)^2, \quad (35)$$

где ΔG^E – избыточные энергии Гиббса растворов трёхкомпонентной системы; x_i, x_j – мольные доли компонентов i и j в трёхкомпонентной системе; ΔG_{ij}^E – избыточная энергия Гиббса растворов в бинарной системе с таким же отношением концентраций компонентов i и j , как и в растворах трёхкомпонентной системы.

Для расчёта избыточной энергии Гиббса в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ формула (35) имеет следующий вид (36):

$$\Delta G^E = [\Delta G_{BP}^E]_{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/x_{\text{P}_2\text{O}_5}} (x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + x_{\text{P}_2\text{O}_5})^2 + [\Delta G_{BS}^E]_{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/x_{\text{SiO}_2}} (x_{\text{Bi}_2\text{O}_3} + x_{\text{SiO}_2})^2 + [\Delta G_{PS}^E]_{x_{\text{P}_2\text{O}_5}/x_{\text{SiO}_2}} (x_{\text{P}_2\text{O}_5} + x_{\text{SiO}_2})^2, \quad (36)$$

где $[\Delta G_{BP}^E]_{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/x_{\text{P}_2\text{O}_5}}$, $[\Delta G_{BS}^E]_{x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}/x_{\text{SiO}_2}}$, $[\Delta G_{PS}^E]_{x_{\text{P}_2\text{O}_5}/x_{\text{SiO}_2}}$ – величины избыточных энергий Гиббса в расплавах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ соответственно, вычисленные при том же отношении концентраций компонентов бинарных систем, как и отношение концентраций этих же компонентов в трёхкомпонентной системе.

Избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 ($\Delta \mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^E$) в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ могут быть рассчитаны по соотношению (37) или по формуле (38), предложенной Колером [67]:

$$\Delta \mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^E = \Delta G^E + (1 - x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}) \left(\frac{\partial \Delta G^E}{\partial x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}} \right)_{x_{\text{P}_2\text{O}_5}/x_{\text{SiO}_2}}, \quad (37)$$

$$\Delta\mu_{Bi_2O_3}^E = RT \ln \gamma_{Bi_2O_3} = RT(1 - x_{SiO_2}) \ln \gamma_{Bi_2O_3}^{BP} + RT(1 - x_{P_2O_5}) \ln \gamma_{Bi_2O_3}^{BS} + \\ + x_{SiO_2}(1 - x_{SiO_2})\Delta G_{BP}^E + x_{P_2O_5}(1 - x_{P_2O_5})\Delta G_{BS}^E + (1 - x_{Bi_2O_3})^2 \Delta G_{PS}^E, \quad (38)$$

где $\gamma_{Bi_2O_3}$ – коэффициент активности Bi_2O_3 в расплавах трёхкомпонентной системы, $\gamma_{Bi_2O_3}^{BP}$, $\gamma_{Bi_2O_3}^{BS}$ – коэффициенты активности Bi_2O_3 в расплавах бинарных систем Bi_2O_3 - P_2O_5 и Bi_2O_3 - SiO_2 .

Метод Колера был разработан для расчёта термодинамических свойств растворов неэлектролитов, поэтому корректность применения указанного подхода для расчёта термодинамических свойств трёхкомпонентных стеклообразующих расплавов требует экспериментального подтверждения. Ранее была показана, например, возможность его применения для расчёта термодинамических свойств стеклообразующих расплавов систем Na_2O - B_2O_3 - GeO_2 и Na_2O - K_2O - B_2O_3 - SiO_2 [52, с. 298-315]. Полученные в настоящей работе результаты расчёта термодинамических свойств образцов системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 при температурах 950 К и 1273 К по методу Колера, а также их сопоставление с величинами, оцененными по методу Даркена, приведены в разделе 3.3.

3 Обсуждение результатов

3.1 Особенности термодинамического описания расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

На основании полученных в настоящей работе масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена величин избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К были оценены избыточные энергии Гиббса образцов исследуемой системы методом Даркена, табл. 14. На рис. 11 представлены линии постоянной избыточной энергии Гиббса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, интерполированные по величинам избыточных энергий Гиббса образцов исследуемой системы из табл. 14.

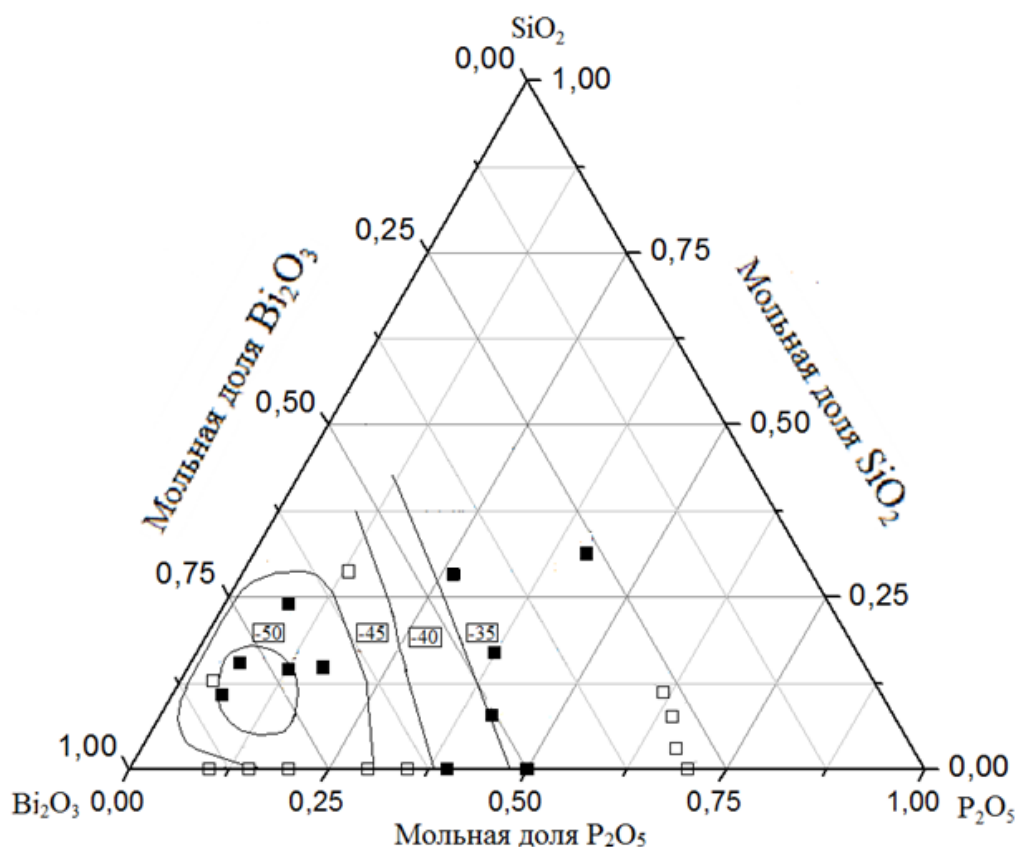


Рисунок 11. Линии постоянных значений избыточных энергий Гиббса в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, оцененные по методу Даркена. Значения избыточных энергий Гиббса, которым соответствуют кривые, указаны рядом с кривыми в кДж/моль. Квадратами обозначены образцы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные в настоящей работе: \square - стекло, \blacksquare - кристаллы. Номера образцов соответствуют данным, приведённым в табл. 5.

На рис. 12 даны линии постоянной избыточной энергии Гиббса в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К, интерполированные по соответствующим величинам из табл. 15.

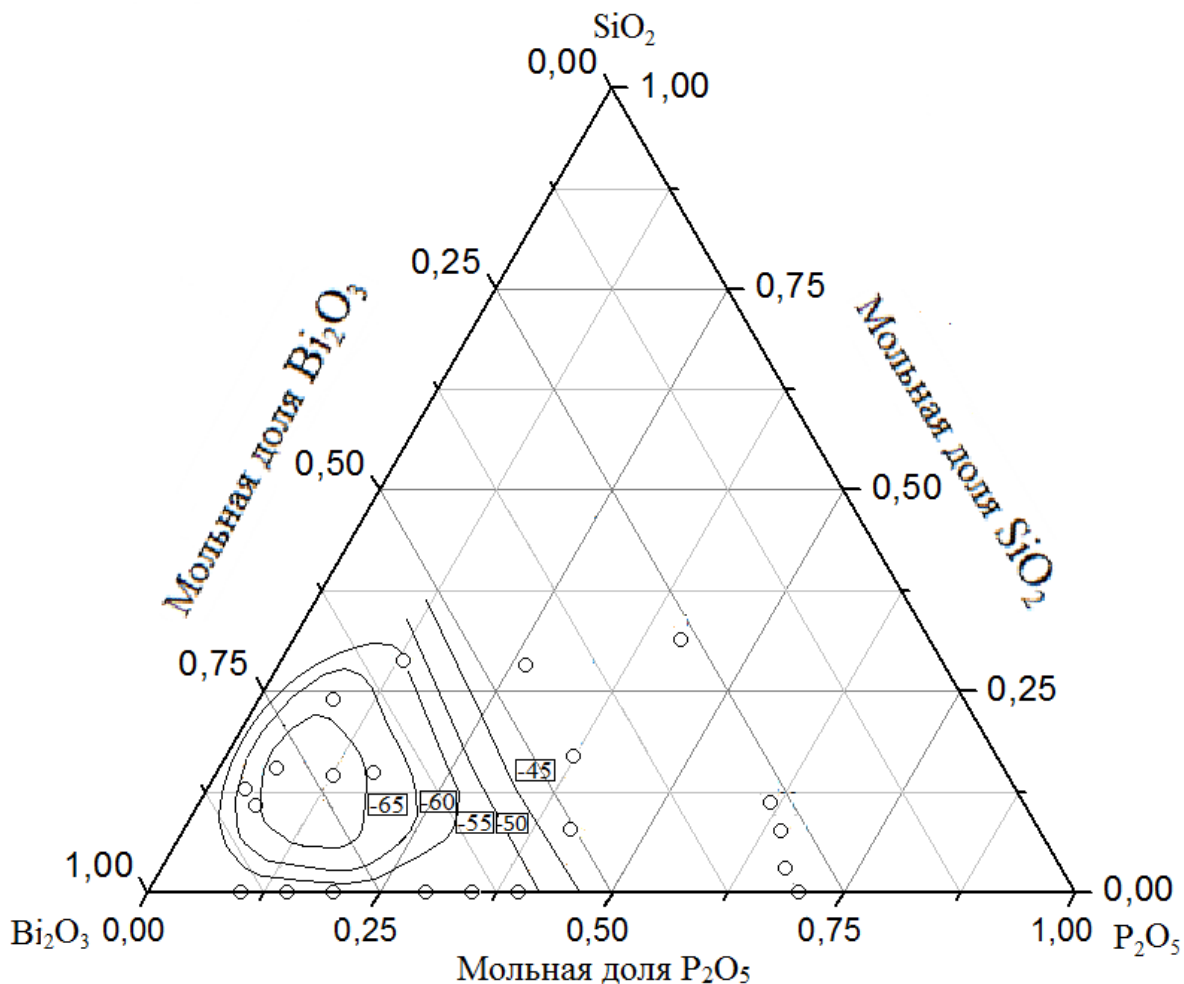


Рисунок 12. Линии постоянных значений избыточных энергий Гиббса в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К, оцененные методом Даркена. Значения избыточных энергий Гиббса, которым соответствуют кривые, указаны рядом с кривыми в кДж/моль. \odot - расплавы системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, изученные в настоящей работе. Номера расплавов соответствуют данным, приведённым в табл. 5.

Анализ величин активностей Bi_2O_3 и избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ показал, что в исследованной системе наблюдаются значительные отрицательные отклонения от идеального поведения как при температуре 950 К, так и при температуре 1273 К. Как следует из рис. 11 и 12, минимальные значения избыточных энергий Гиббса наблюдаются в образцах №№ 20, 21 и 27. Методом

рентгенофазового анализа было установлено, табл. 7, что основными фазами образца № 20 являлись фаза, сходная по структуре с $\text{Cs}_3\text{Bi}_{1.68}\text{Pb}_{0.52}\text{Cl}_{9.14}$, и фаза BiO ; основными фазами образца № 21 являлись $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$ и $\text{Bi}_{3.69}\text{P}_{0.31}\text{O}_{6.31}$, а основными фазами образца № 27 являлись Bi_2O_3 , BiO и $\text{Bi}_{23}\text{P}_4\text{O}_{44.5}$. По-видимому, наблюдаемые отрицательные отклонения от идеальности могут быть связаны с образованием перечисленных структурных образований.

Сравнение величин избыточных энергий Гиббса стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, определённых в настоящей работе при температуре 950 К, и стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, полученных в работе [49] при той же температуре, а также сравнение активностей Bi_2O_3 в стёклах систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ показало, что замена SiO_2 на P_2O_5 приводит к уменьшению величины активности Bi_2O_3 в стёклах и увеличению отрицательных отклонений от идеальности. В табл. 16 даны величины избыточных энергий Гиббса стёкол в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К для равных содержаний Bi_2O_3 .

Таблица 16. Избыточные энергии Гиббса стёкол в системах $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ (I) и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (II) при температуре 950 К. I – результаты расчёта с использованием данных, полученных в настоящей работе масс-спектрометрическим методом, II – результаты расчёта по данным работы [49].

$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$, мол.доли	ΔG^E , кДж/моль	
	I	II
0.3	-21.4	-19.6
0.6	-40.5	-20.8
0.7	-44.8	-22.2
0.8	-46.9	-22.4

Как следует из табл. 16, P_2O_5 оказывает большее влияние на отрицательное отклонение от идеального поведения в бинарных системах, содержащих Bi_2O_3 , по сравнению с SiO_2 . Эту тенденцию можно объяснить с использованием кислотно-основной концепции, согласно которой степень отрицательного отклонения от идеальности и устойчивость оксидных систем при высоких температурах, в частности, определяется различием кислотно-основных свойств оксидов, образующих систему. Как известно, существует несколько подходов к определению

степени кислотности оксидов. Один из таких подходов, как показано, например, в [52, с. 320-333], предполагает сравнение электроотрицательностей отличных от кислорода элементов, атомы которых входят в состав различных оксидов, при этом чем больше электроотрицательность элемента, тем выше кислотность оксида, содержащего атомы соответствующего элемента. В случае P_2O_5 и SiO_2 фосфор обладает большей электроотрицательностью, чем кремний, поэтому P_2O_5 характеризуется более кислотными свойствами, и, как следствие, в образцах системы Bi_2O_3 - P_2O_5 наблюдаются более сильные отрицательные отклонения от идеальности, чем в стёклах системы Bi_2O_3 - SiO_2 .

3.2 Связь полученных значений термодинамических и физико-химических свойств системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2

Витиня и др. [45] исследовали стёкла системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 с отношением мольных долей $Bi_2O_3:P_2O_5$, равным 1:3, и концентрацией SiO_2 , изменяющейся от 0 до 20 мол. %. В указанной работе синтез образцов проводился в корундовых тиглях. Средняя концентрация примеси Al_2O_3 составила 1.2 масс. % (2.6 мол. %). При синтезе стёкол системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 наблюдалось испарение оксида фосфора и отклонение концентрации P_2O_5 в образцах от расчетной концентрации на 2.2–7.4 масс. % (2.3 – 6.0 мол. %).

В настоящем исследовании были синтезированы стёкла системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 в том же концентрационном диапазоне, рис. 13. Синтез образцов исследуемой системы также проводился в корундовых тиглях. Средняя концентрация Al_2O_3 в полученных стёклах и кристаллических образцах составляла 2.8 ± 0.4 мол. % (1.1 масс. %). Уменьшение концентрации P_2O_5 в образцах из-за избирательного испарения оксида фосфора при синтезе составило 6.2–7.0 масс. % (3.9–5.6 мол. %). В целом изменение состава образцов при синтезе в настоящем исследовании соответствует изменению состава образцов, которое наблюдалось при их получении в работе [45].

Авторами работы [45] было показано, что химическая устойчивость стёкол системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 с увеличением концентрации SiO_2 от 0 до 20 мол. % проходила через максимум при содержании SiO_2 , равном 5 мол. %. Соответственно, потери массы при обработке стёкол водой и растворами с кислой и щелочной средой

были наименьшими для образцов с концентрацией SiO_2 , равной 5 мол. %. В работе [45] было установлено, что потери массы возрастают в ряду образцов, содержащих 0.0, 10.0, 15.0 мол. % SiO_2 . Из анализа результатов, полученных в настоящей работе для рассматриваемой концентрационной области, можно сделать вывод, что наиболее термически устойчивым образцом системы является образец, содержащий 3.0 мол. % SiO_2 , так как коэффициент активности Bi_2O_3 для стекла этого состава наименьший. При этом коэффициенты активностей Bi_2O_3 в других изученных образцах (с содержанием SiO_2 , равным 0.0, 7.6 и 11.1 мол. %) совпадают друг с другом в пределах погрешности эксперимента, рис. 14.

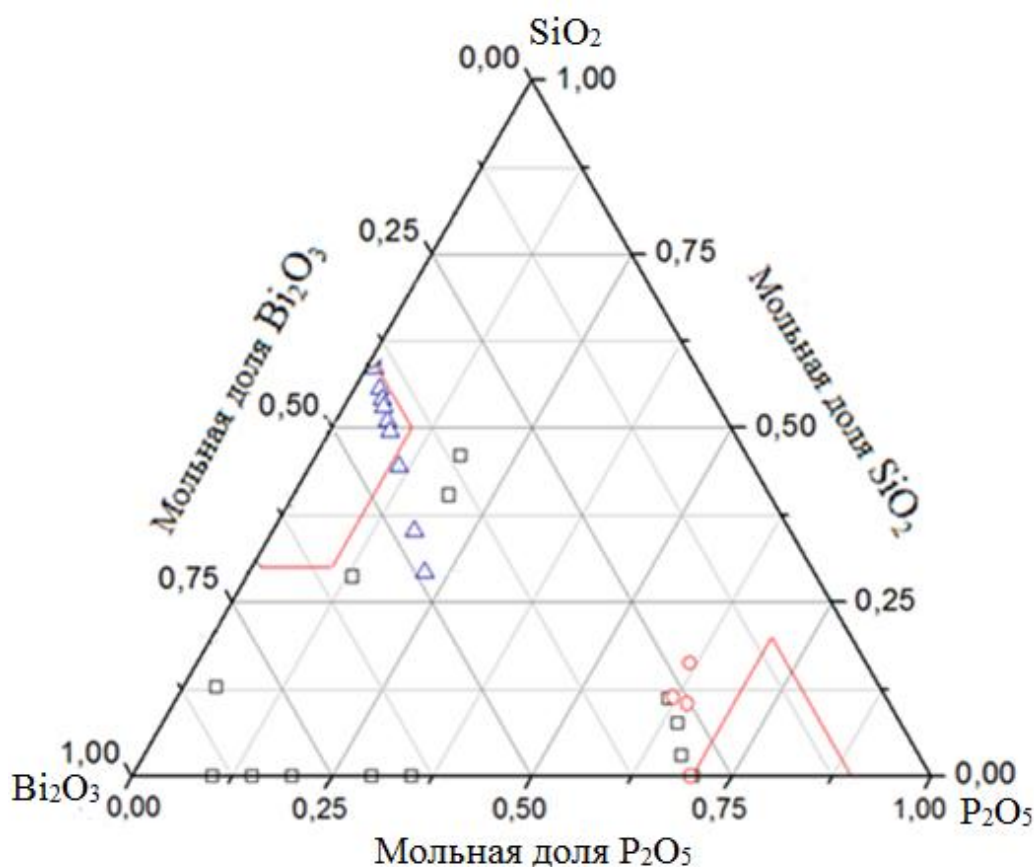


Рисунок 13. Области стеклообразования и составы стёкол в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по данным работ: ○ - [45], △ - [4], □ - настоящее исследование.

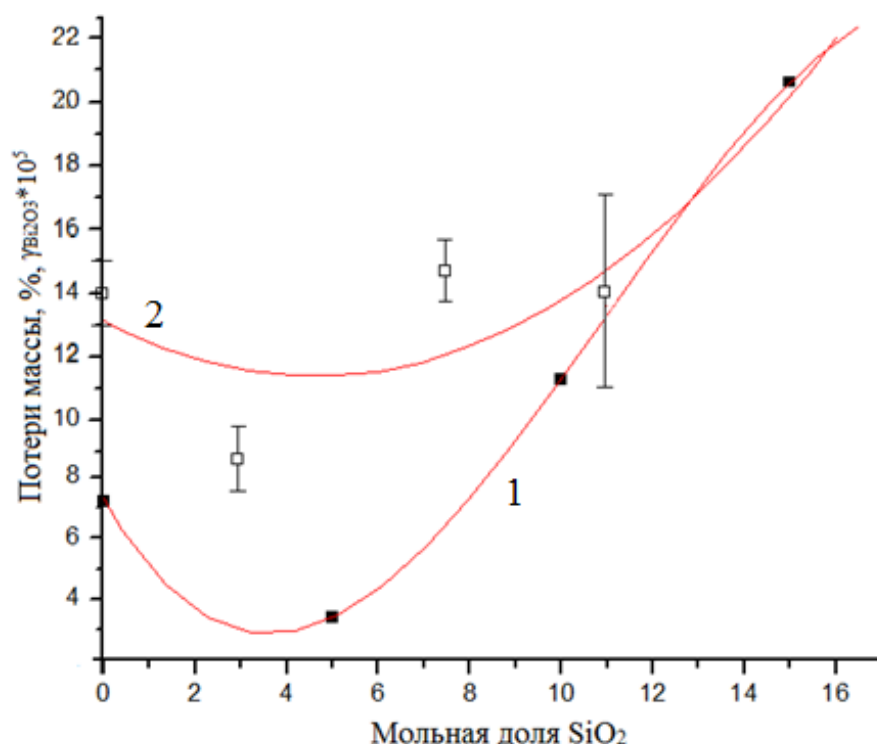


Рисунок 14. Сопоставление потерь массы стёкол (1) в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по данным работы [45] и коэффициентов активности Bi_2O_3 (2) в стёклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученных в настоящей работе.

Определённые в настоящей работе скорости испарения образцов при нагревании до температуры 950 К также можно использовать для оценки относительной термической устойчивости стёкол. Как и ранее, наиболее устойчивым является образец, содержащий 3.0 мол. % SiO_2 . Скорость испарения образца этого состава минимальна. В стёклах, содержащих 7.6 и 11.1 мол. % SiO_2 , наблюдались в пределах погрешности эксперимента равные скорости испарения. Скорость испарения образца, не содержащего SiO_2 , при нагревании до температуры 950 К в 2.5-3 раза выше, чем у остальных изученных стёкол. Наименьшая термическая устойчивость образца с концентрацией SiO_2 , равной 0 мол. %, объясняется тем, что при нагревании этого образца в пар переходит не только Bi_2O_3 в виде атомарного висмута и молекулярного кислорода, но и оксид фосфора (V) в виде P_4O_{10} .

Согласно [45] коэффициент линейного теплового расширения (КЛТР) в стёклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ с указанным выше содержанием компонентов уменьшался при увеличении концентрации SiO_2 . Плотность исследованных стёкол также уменьшалась с ростом содержания SiO_2 , а их микротвёрдость и дилатометрическая

температура размягчения возрастала при увеличении концентрации SiO_2 . Это согласуется с данными, полученными в настоящем исследовании. Для образцов в рассматриваемом концентрационном диапазоне были определены температуры стеклования (температура, при которой вязкость расплава составляет 10^{12} Па*с [61, 62]). При увеличении содержания SiO_2 температуры стеклования изучаемых образцов увеличивались, причём для стёкол с содержанием SiO_2 , равным 7.6 и 11.1 мол. %, температуры стеклования различаются незначительно. Как и авторы работы [45], можно выдвинуть предположение, что повышение температур стеклования, размягчения и микротвёрдости при увеличении концентрации SiO_2 связано со структурной ролью SiO_2 , который встраивается в сетку висмутофосфатного стекла и укрепляет её образованием новых связей между фосфатными цепями.

В работе [4] исследованы стёкла системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в другой области концентраций, также приведённой на рис. 13. Следующие отношения количеств исходных оксидов использовались для синтеза стёкол: $2\text{Bi}_2\text{O}_3, 0.5x\text{P}_2\text{O}_5, (3-x)\text{SiO}_2$, где $0 \leq x \leq 1.8$. Синтез проводился в платиновых тиглях. Попытка осуществить синтез в платиновых тиглях предпринималась и в настоящей работе, однако она оказалась неудачной из-за разрушения платиновых тиглей в процессе синтеза.

Авторы работы [4] отметили, что замена SiO_2 на оксид фосфора (V) понижает температуру плавления образцов, определённую методом дифференциального термического анализа. Сопоставить эти данные с результатами настоящего исследования не представляется возможным, так как авторы работы [4] не пояснили, что они понимают под температурой плавления стёкол.

Расхождения результатов, полученных в настоящем исследовании и авторами работы [4], по-видимому, могут быть связаны с тем, что в указанной работе [4] химический анализ состава стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ после синтеза не проводился. При этом синтез осуществлялся при температуре 1013 К в течение 12 часов, что могло привести к значительному избирательному испарению оксидов из полученных образцов.

Таким образом, результаты настоящего исследования в целом согласуются с данными, полученными в ранее работе [45], и не подтверждают информацию, приведённую авторами [4].

3.3 Возможности полуэмпирического метода Колера для расчёта термодинамических свойств трехкомпонентных стеклообразующих расплавов на примере системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

В настоящей работе выполнен расчёт термодинамических свойств системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по методу Колера при температурах 950 К и 1273 К. Первая температура – это температура масс-спектрометрических экспериментов, при которой определены активности Bi_2O_3 изученных образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Вторая температура – это величина, при которой, как было показано в разделе 2.4 методом ДТА, кристаллические образцы трёхкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, синтезированные для настоящего исследования, являются расплавами. Исходными данными для расчёта термодинамических свойств образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по методу Колера являлись избыточные энергии Гиббса систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, приведённые в табл. 17, 18 и 19.

Таблица 17. Активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$, полученные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии при температуре 950 К.

Мол. доли оксидов		$a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{P}_2\text{O}_5}$	ΔG_{BP}^E , кДж/моль
$X_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	$X_{\text{P}_2\text{O}_5}$			
0.90	0.10	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-11}$	-37.3
0.85	0.15	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-10}$	-44.3
0.80	0.20	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	-46.9
0.70	0.30	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	-44.8
0.65	0.35	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	-42.9
0.60	0.40	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	-40.5
0.50	0.50	$1.3 \cdot 10^{-4}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	-34.7
0.30	0.70	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-1}$	-21.4

Таблица 18. Активности компонентов и избыточные энергии Гиббса в стёклах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К согласно [49].

Мол. доли оксидов		$a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	a_{SiO_2}	ΔG_{BS}^E , кДж/моль
$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	x_{SiO_2}			
0.2	0.8	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.66	-15.8
0.3	0.7	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.46	-19.6
0.4	0.6	$1.9 \cdot 10^{-3}$	0.29	-20.3
0.5	0.5	$8.4 \cdot 10^{-3}$	0.20	-19.8
0.6	0.4	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.14	-20.8
0.7	0.3	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.09	-22.2
0.8	0.2	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	-22.4

Таблица 19. Активности компонентов в расплавах системы $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 1873 К согласно результатам моделирования, выполненного в работе [66], и величины избыточных энергий Гиббса в системе $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, пересчитанные в настоящей работе к температуре 950 К.

Мол. доли оксидов		Температура 1873 К		Температуре 950 К
x_{SiO_2}	$x_{\text{P}_2\text{O}_5}$	a_{SiO_2}	$a_{\text{P}_2\text{O}_5}$	ΔG_{PS}^E , кДж/моль
0.9	0.1	$8.8 \cdot 10^{-1}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	-2.0
0.8	0.2	$7.1 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	-3.9
0.7	0.3	$5.1 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^{-2}$	-5.1
0.6	0.4	$3.3 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	-5.6
0.5	0.5	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	-5.5
0.4	0.6	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	-5.0
0.3	0.7	$7.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-1}$	-4.0
0.2	0.8	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	-2.9
0.1	0.9	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-1}$	-1.5

В табл. 20 сопоставлены результаты расчёта избыточной энергии Гиббса ряда образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по методу Колера [67] при температуре 950 К и величины избыточной энергии Гиббса, оцененные с использованием метода Даркена [65], как рассмотрено в разделах 2.7 и 2.6 соответственно.

Таблица 20. Избыточные энергии Гиббса образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, вычисленные по методу Колера (I) и оцененные по методу Даркена (II) при температуре 950 К.

Мольные доли оксидов			ΔG^E , кДж/моль		Отн. отклонение I от II, %
$X_{\text{P}_2\text{O}_5}/X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	I	II	
1	0.87	0.07	-46.9	-48.7	3,7
	0.78	0.11	-50.5	-51.4	1,7
	0.65	0.17	-48.1	-46.4	3,7
	0.46	0.27	-35.7	-33.8	5,6
1/3	0.86	0.11	-38.4	-46.8	17,9
	0.77	0.18	-41.2	-48.7	15,4
	0.53	0.35	-37.4	-39.9	6,2
	0.36	0.48	-28.6	-28.8	0,8
3	0.86	0.04	-54.4	-47.7	14,1
	0.77	0.06	-56.7	-49.9	13,6
	0.63	0.09	-49.5	-43.1	14,9
	0.45	0.14	-35.5	-31.2	13,8

Среднее: (9 ± 2) %

В табл. 21 даны результаты расчёта избыточного химического потенциала Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ по формуле (37) с использованием избыточных энергий Гиббса образцов исследуемой системы, полученных по методу Колера, и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 при температуре 950 К.

Таблица 21. Избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, вычисленные по формуле (37) с использованием результатов расчёта по методу Колера (I) и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 (II) при температуре 950 К.

Мол. доли оксидов			$\Delta\mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^E$, кДж/моль		Отн. отклонение I от II, %
$x_{\text{P}_2\text{O}_5}/x_{\text{SiO}_2}$	$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	x_{SiO_2}	I	II	
1	0.87	0.07	-36.9	-35.2	4.7
	0.78	0.11	-47.5	-52.6	9.8
	0.65	0.17	-64.0	-69.4	7.8
	0.46	0.27	-73.3	-73.9	0.8
1/3	0.86	0.11	-32.1	-35.2	8.7
	0.77	0.18	-37.6	-52.4	28.2
	0.53	0.35	-57.2	-67.7	15.5
	0.36	0.48	-65.9	-71.9	8.3
3	0.86	0.04	-44.1	-35.2	25.3
	0.77	0.06	-59.4	-52.5	13.1
	0.63	0.09	-77.1	-69.1	11.6
	0.45	0.14	-73.3	-73.7	0.53

Среднее: $(11 \pm 2)\%$

Как отмечалось выше в разделе 2.7, при расчёте избыточных энергий Гиббса расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К по методу Колера активности Bi_2O_3 в стёклах бинарных систем $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ и $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К были приняты такими же, как и при температуре 950 К, табл. 22, 23 и 24.

Таблица 22. Величины активностей компонентов при температуре 950 К и избыточных энергий Гиббса расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ при температуре 1273 К, полученные в настоящей работе.

Мол. доли оксидов		$a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	$a_{\text{P}_2\text{O}_5}$	ΔG_{BP}^E , кДж/моль
$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	$x_{\text{P}_2\text{O}_5}$			
0.90	0.10	$5.7 \cdot 10^{-2}$	$1.9 \cdot 10^{-11}$	-50.0
0.85	0.15	$3.7 \cdot 10^{-2}$	$4.4 \cdot 10^{-10}$	-59.4
0.80	0.20	$1.8 \cdot 10^{-3}$	$9.7 \cdot 10^{-4}$	-62.9
0.70	0.30	$7.2 \cdot 10^{-4}$	$1.7 \cdot 10^{-2}$	-60.0
0.65	0.35	$4.3 \cdot 10^{-4}$	$5.1 \cdot 10^{-2}$	-57.5
0.60	0.40	$2.3 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	-54.2
0.30	0.70	$4.3 \cdot 10^{-5}$	$6.3 \cdot 10^{-1}$	-28.7

Таблица 23. Величины активностей компонентов при температуре 950 К согласно данным работы [49] и избыточных энергий Гиббса расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К.

Мол. доли оксидов		$a_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	a_{SiO_2}	ΔG_{BS}^E , кДж/моль
$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	x_{SiO_2}			
0.2	0.8	$2.0 \cdot 10^{-5}$	0.66	-21.2
0.3	0.7	$2.1 \cdot 10^{-4}$	0.46	-26.2
0.4	0.6	$1.9 \cdot 10^{-3}$	0.29	-27.2
0.5	0.5	$8.4 \cdot 10^{-3}$	0.20	-26.5
0.6	0.4	$1.5 \cdot 10^{-2}$	0.14	-27.9
0.7	0.3	$2.1 \cdot 10^{-2}$	0.09	-29.8
0.8	0.2	$3.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-2}$	-30.0

Таблица 24. Величины активностей компонентов при температуре 1873 К согласно данным работы [66] и избыточных энергий Гиббса расплавов системы P_2O_5 - SiO_2 при температуре 1273 К.

Мол. доли оксидов		a_{SiO_2}	$a_{P_2O_5}$	ΔG_{PS}^E , кДж/моль
X_{SiO_2}	$X_{P_2O_5}$			
0.9	0.1	$8.8 \cdot 10^{-1}$	$9.5 \cdot 10^{-3}$	-2.7
0.8	0.2	$7.1 \cdot 10^{-1}$	$2.8 \cdot 10^{-2}$	-5.2
0.7	0.3	$5.1 \cdot 10^{-1}$	$7.4 \cdot 10^{-2}$	-6.8
0.6	0.4	$3.3 \cdot 10^{-1}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	-7.5
0.5	0.5	$2.0 \cdot 10^{-1}$	$3.0 \cdot 10^{-1}$	-7.4
0.4	0.6	$1.2 \cdot 10^{-1}$	$4.7 \cdot 10^{-1}$	-6.7
0.3	0.7	$7.1 \cdot 10^{-2}$	$6.2 \cdot 10^{-1}$	-5.4
0.2	0.8	$3.8 \cdot 10^{-2}$	$7.7 \cdot 10^{-1}$	-3.9
0.1	0.9	$1.6 \cdot 10^{-2}$	$8.9 \cdot 10^{-1}$	-2.0

В табл. 25 сопоставлены результаты расчёта по методу Колера избыточной энергии Гиббса изученных расплавов системы Bi_2O_3 - P_2O_5 - SiO_2 и соответствующие величины, оцененные по методу Даркена при температуре 1273 К. В табл. 26 даны величины избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 , полученные по формуле (37) с использованием избыточных энергий Гиббса, рассчитанных по методу Колера, и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 при температуре 1273 К.

Таблица 25. Избыточные энергии Гиббса расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, вычисленные по методу Колера (I) и оцененные по методу Даркена (II) при температуре 1273 К в настоящей работе.

Мол. доли оксидов			ΔG^E , кДж/моль		Отн. отклонение I от II, %
$x_{\text{P}_2\text{O}_5}/x_{\text{SiO}_2}$	$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	x_{SiO_2}	I	II	
1	0.89	0.05	-66.7	-54.2	23.0
	0.83	0.08	-68.5	-65.2	5.1
	0.76	0.12	-68.4	-68.4	0.0
	0.67	0.17	-65.1	-63.4	2.7
	0.46	0.27	-47.4	-36.4	30.3
1/3	0.88	0.09	-58.6	-53.5	9.6
	0.83	0.13	-58.3	-63.1	7.6
	0.73	0.20	-56.8	-65.5	13.3
	0.62	0.28	-53.8	-59.3	9.3
	0.35	0.49	-38.1	-24.4	56.2
3	0.90	0.02	-73.1	-50.1	45.8
	0.82	0.04	-77.4	-62.9	23.1
	0.75	0.06	-76.5	-65.1	17.5
	0.64	0.09	-68.5	-57.9	18.4
	0.44	0.14	-43.0	-32.0	34.2

Среднее: (19±4) %

Таблица 26. Избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, вычисленные по формуле (37) с использованием величин избыточных энергий Гиббса, рассчитанных по методу Колера, (I) и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 (II) при температуре 1273 К.

Мол. доли оксидов			$\Delta\mu_{\text{Bi}_2\text{O}_3}^E$, кДж/моль		Отн. отклонение I от II, %
$X_{\text{P}_2\text{O}_5}/X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	X_{SiO_2}	I	II	
1	0.89	0.05	-61.5	-23.1	165.9
	0.83	0.08	-62.4	-46.8	33.3
	0.76	0.12	-69.2	-70.2	1.4
	0.67	0.17	-79.1	-93.2	15.1
	0.46	0.27	-102.0	-96.5	5.7
1/3	0.88	0.09	-55.8	-23.1	141.6
	0.83	0.13	-55.7	-46.8	19.0
	0.73	0.20	-57.8	-69.7	17.2
	0.62	0.28	-63.3	-92.5	31.6
	0.35	0.49	-94.9	-93.7	1.3
3	0.90	0.02	-62.1	-23.3	167.0
	0.82	0.04	-71.6	-46.7	53.3
	0.75	0.06	-84.2	-70.0	20.3
	0.64	0.09	-102.1	-92.8	10.0
	0.44	0.14	-112.0	-96.0	16.7

Среднее: (47±15) %

В табл. 27 и 28 сопоставлены результаты расчёта натуральных логарифмов коэффициентов активности Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, проведённого с использованием формул (37), (38) и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 при температурах 950 К и 1273 К. При расчёте в формуле (37) использовались значения избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные по методу Колера.

Таким образом, из сопоставления величин термодинамических свойств образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, рассчитанных на основании полученных в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии результатов, и величин тех же термодинамических свойств, рассчитанных полуэмпирическим методом Колера, можно сделать следующие выводы:

Таблица 27. Натуральные логарифмы коэффициентов активности Bi_2O_3 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, вычисленные по формулам (37) - I, (38) - II и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 - III при температуре 950 К в настоящей работе.

Мол. доли оксидов		$\ln \gamma_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$			Отн. отклонение II от III, %
		I	II	III	
$X_{\text{P}_2\text{O}_5}/X_{\text{SiO}_2}$	$X_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$				
1	0.87	-4,7	-3.9	-4,5	12.1
	0.78	-6,0	-5.5	-6,7	17.9
	0.65	-8,1	-8.9	-8,8	1.5
	0.46	-9,3	-10.1	-9,4	7.5
1/3	0.86	-4,1	-3.6	-4,5	19.3
	0.77	-4,8	-5.3	-6,6	20.0
	0.53	-7,2	-8.5	-8,6	0.8
	0.36	-8,3	-9.8	-9,1	7.3
3	0.86	-5,6	-4.1	-4,5	9.0
	0.77	-7,5	-6.6	-6,7	1.4
	0.63	-9,8	-9.0	-8,8	2.7
	0.45	-9,3	-10.2	-9,3	9.9

Среднее: (9 ± 2) %

1) результаты расчёта величин избыточных энергий Гиббса образцов изученной системы по методу Колера находятся в удовлетворительном соответствии с оценкой соответствующих величин, проведённой по методу Даркена как при температуре 1273 К, при которой изученные образцы являются расплавами, так и при температуре 950 К, при которой указанные образцы находятся в твёрдой фазе;

2) среднее относительное отклонение величин избыточной энергии Гиббса в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, рассчитанных по методу Колера, от соответствующих величин, оцененных по методу Даркена, выше для расплавов изученной системы (в пределах 19 %), чем для твёрдых образцов (в пределах 9 %), несмотря на то, что оба метода изначально создавались для расчёта термодинамических свойств жидких гомогенных систем. Причиной этого могут быть либо грубые приближения при пересчёте активностей Bi_2O_3 в кристаллических образцах исследованной системы при температуре 1273 К, следствием которых могли стать высокие погрешности оценки методом Даркена избыточных энергий Гиббса расплавов изученной системы, либо допущение о постоянстве активностей Bi_2O_3 в

Таблица 28. Натуральные логарифмы коэффициентов активности Bi_2O_3 расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, вычисленные по формулам (37) - I, (38) - II и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 - III при температуре 1273 К.

Мол. доли оксидов		$\ln \gamma_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$			Отн. отклонение II от III, %
$x_{\text{P}_2\text{O}_5}/x_{\text{SiO}_2}$	$x_{\text{Bi}_2\text{O}_3}$	I	II	III	
1	0.89	-5,8	-3.4	-2.2	54.2
	0.83	-5,9	-4.6	-4.4	4.5
	0.76	-6,5	-5.8	-6.6	13.2
	0.67	-7,5	-8.6	-8.8	1.8
	0.46	-9,6	-10.1	-9.1	10.5
1/3	0.88	-5,3	-3.1	-2.2	41.4
	0.83	-5,3	-4.2	-4.4	4.4
	0.73	-5,5	-5.9	-6.6	11.2
	0.62	-6.0	-6.8	-8.7	22.0
	0.35	-9.0	-9.9	-8.9	11.5
3	0.90	-5,9	-3.2	-2.2	46.0
	0.82	-6,8	-4.6	-4.4	3.2
	0.75	-8.0	-7.9	-6.6	18.9
	0.64	-9,6	-9.0	-8.8	2.3
	0.44	-10.6	-10.2	-9.1	12.6

Среднее: (17 ± 4) %

стёклах граничных бинарных систем, которое могло привести к определённым погрешностям при расчёте по методу Колера избыточных энергий Гиббса расплавов трёхкомпонентной системы;

3) избыточные химические потенциалы Bi_2O_3 образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 950 К, вычисленные по методу Колера с использованием формулы (37) и по линиям изоактивностей Bi_2O_3 , находятся в удовлетворительном соответствии друг с другом. Среднее относительное отклонение указанных величин, полученных по методу Колера, от этих же величин, определённых по линиям изоактивностей Bi_2O_3 , составляет 11 %. Однако отклонение величин избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 в расплавах изученной системы при температуре 1273 К, рассчитанных по методу Колера, от соответствующих величин, определённых по линиям постоянной активности Bi_2O_3 , значительно больше и составляет в среднем 47

%. Особенно велики отклонения величин избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 при высоких содержаниях Bi_2O_3 . Очевидно, что в данном случае величины избыточных химических потенциалов Bi_2O_3 в образцах с высоким содержанием Bi_2O_3 , полученные по методу Колера, занижены, так как при приближении к концентрации Bi_2O_3 , равной 100 мол. %, избыточный химический потенциал Bi_2O_3 должен стремиться к 0 согласно способу нормировки величин активности Bi_2O_3 . Заниженный результат, полученный по методу Колера, можно объяснить либо границами применимости метода, который, как указывал автор [67], характеризуется невысокой точностью в областях с повышенным содержанием одного из компонентов, либо допущением о постоянстве активностей Bi_2O_3 в образцах граничных бинарных систем;

4) значения натуральных логарифмов коэффициентов активности Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температурах 950 К и 1273 К, полученные по формуле (38), в среднем удовлетворительно согласуются с соответствующими величинами, вычисленными по линиям изоактивностей Bi_2O_3 . При температуре 1273 К в области высоких содержаний Bi_2O_3 наблюдаются значительные отклонения величин натуральных логарифмов коэффициентов активности Bi_2O_3 , определённых двумя указанными способами, однако эти отклонения меньше, чем в случае расчёта величин натуральных логарифмов коэффициентов активности Bi_2O_3 по формуле (37). Удовлетворительное совпадение результатов расчёта величин натуральных логарифмов коэффициентов активности Bi_2O_3 по формуле (38) и по линиям изоактивности Bi_2O_3 – достаточно нетривиальный факт, являющийся отличительной особенностью системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, так как Колером отмечалось [67], что формула (38) часто даёт некорректные результаты расчёта величин натуральных логарифмов коэффициентов активности.

Выводы

В результате изучения процессов испарения и термодинамических свойств образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена можно сделать следующие выводы.

1. Показано, что при температуре 950 К наблюдается избирательное испарение Bi_2O_3 из образцов исследуемой системы с образованием атомарного висмута и кислорода, причём ассоциатов в газовой фазе не найдено.

2. Впервые определены парциальные давления молекулярных форм пара над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и скорости испарения образцов при температуре 950 К. Установлено, что наибольшие скорости испарения образцов рассматриваемой системы соответствуют содержанию Bi_2O_3 , превышающему 70 мол. % .

3. Полученные значения активностей Bi_2O_3 в образцах рассматриваемой системы при температурах 950 К и 1273 К свидетельствуют о значительных отрицательных отклонениях от идеального поведения.

4. Методом Даркена оценены величины избыточных энергий Гиббса системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температурах 950 К и 1273 К. Показано, что минимальные значения этих величин соответствуют содержанию Bi_2O_3 , равному 70-85 мол. %.

5. Расчёт термодинамических свойств образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ на основе полуэмпирического метода Колера с использованием данных о равновесиях в соответствующих бинарных системах показал, что указанный подход позволяет оценить значения избыточных энергий Гиббса стеклообразующих расплавов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ в пределах погрешности, не превышающей 30 %, несмотря на значительные отклонения от идеальности в этой системе. Это даёт возможность рекомендовать использование этого метода для предсказания термодинамических свойств силикатных материалов (стёкол, керамики, ситаллов) при высоких температурах.

Благодарности

Автор считает своим приятным долгом принести благодарность за помощь при выполнении настоящего исследования:

- Российскому фонду фундаментальных исследований за поддержку данной работы согласно проекту № 13-03-00718;

- научному руководителю проф., д.х.н., чл.-корр. РАН В.Л. Столяровой (кафедра общей и неорганической химии Института химии СПбГУ) за постановку научной проблемы, обсуждение плана и результатов данной работы;

- д.х.н., проф. С.И. Лопатину (кафедра общей и неорганической химии Института химии СПбГУ) при проведении масс-спектрометрического эксперимента;

- коллективу лаборатории синтеза стёкол Государственного оптического института им. С.И. Вавилова при синтезе образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$;

- В.Ф. Сапега, зав. лабораторией минералогических методов анализа ВСЕГЕИ им. А.П. Карпинского, за проведение рентгеноспектрального микроанализа и рентгенофазового анализа образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$;

- к.х.н., с.н.с. С.В. Столяру (ИХС РАН им. И.В. Гребенщикова) за определение температур стеклования изученных стёкол системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при определении их вязкости;

- к.т.н. В.Л. Уголкову (ЛИН ИХС РАН им. И.В. Гребенщикова) за определение температур и энтальпий плавления образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ методами комплексного термического анализа.

Список литературы

1. Maeder T. Review of Bi_2O_3 -based glasses for electronics and related applications. // *Int. Mater. Rev.* 2013. V. 58, N 1. P. 3-40.
2. Дианов Е. М. Новые оптические материалы. Результаты фундаментальных исследований. // *Вестн. РАН.* 2009. Т. 79. N 12. С. 1059-1081.
3. Nanba T, Tabuchi H., Miura Y. Structure of Bi_2O_3 - SiO_2 glasses. *Proceedings of XX Int. Congress. Glass. Ceramic Society of Japan.* 2004. Kyoto. P. 10-11.
4. Velikanova E. Yu., Gorashchenko N. G. Effect of phosphorus oxide additives on the colour and production conditions of $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{P}_2\text{O}_5$ glass. // *Glass Ceram.* 2011. V. 68. N 7. P. 209-210.
5. Kaewkhao J., Kirdsiri K., Limkitjaroenporn P. Interaction of 662 keV Gamma-rays with Bismuth-based Glass Matrices. // *J. Kor. Phys. Soc.* 2011. V. 59. N 2. P. 661-665.
6. Дианов Е. М. Лазеры и волоконная оптика. // *Вестн. РАН.* 2011. Т. 81. N 6. С. 514-520.
7. Зленко А. С. Изготовление и спектроскопическое исследование волоконных световодов из кварцевого стекла, легированного висмутом или свинцом. Диссертация на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук. Москва. 2014. 120 с.
8. Sanz O., Haro-Poniatowski E., Gonzalo J., Fernandez Navarro J. M. Influence of the melting conditions of heavy metal oxide glasses containing bismuth oxide on their optical absorption. // *Non-Crystalline Solids.* 2006. V. 352. N 8. P. 761-768.
9. Ban V. S., Knox B. E. Mass-spectrometric study of the laser-induced vaporization of compounds of arsenic and antimony with the elements of group VIA. // *J. Chem. Phys.* 1970. V. 52, N 1, P. 248-259.
10. Казенас Е. К., Чижиков Д. М., Цветков Ю. В., Ольшевская М. В. Масс-спектрометрическое изучение испарения оксида висмута. // *Докл. АН СССР.* 1972. Т. 207. N 2. С. 354-355.
11. Казенас Е. К., Петров А. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. М. 1989. 21 с. Деп. В ВИНТИ 16.08.89. № 5527-В89.

12. Семёнов Г. А., Франциева К. Е. Термодинамическое исследование испарения и газофазных реакций в парах над окисью висмута. // Тез. докл. Иваново. 1979. С. 310-313.
13. Sidorov L. N., Minayeva I. I., Zasorin E. Z., Sorokin I. D., Borshchevskiy A. Y. Mass-spectrometric investigation of gas phase equilibria over bismuth trioxide. // High temp. sci. 1980. V. 12. N 3. P. 175-196.
14. Минаева И. И. Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$. Автореферат диссертации на соискание учёной степени кандидата химических наук. Москва. 1981. 20 с.
15. Oniyama E., Wahlbeck P. G. Phase Equilibria in the Bismuth-Oxygen System. // J. Phys. Chem. B. 1998. V. 102. N 22. P. 4418-4425.
16. Asryan N. A., Kol'tsova T. N., Alikhanyan A. S., Nipian G. D. Thermodynamics and Phase Diagram of the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$ System. // Inorg. Mater. 2002. V. 38. N 11. P. 1141-1147.
17. Третьяков Ю. Д., Мартыненко А. Н., Григорьев А. Н., Цивадзе А. Ю. Неорганическая химия. Химия элементов. М.: Химия. 2001. Т. 2. С. 823-825.
18. Глушко В. П., Гурвич Л. В., Бергман Г. А., Вейц И. В., Медведев В. А., Хачкурузов Г. А., Юнгман В. С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. М: Наука. 1978. Т. 2.
19. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с.
20. Southard J. C., Nelson R. A. The vapor pressure of phosphorus pentoxide. // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. N 5. P. 911-917.
21. Hashizume A., Wasada N., Tsuchiya T. A mass-spectrometric study of phosphorus oxide. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1966. V. 39. N 1. P. 150-155.
22. Muenow D. W., Uy O. M., Margrave J. L. Mass-spectrometric studies of the vaporization of phosphorus oxides. // J. Inorg. Nucl. Chem. 1970. V. 32, N 11. P. 3459-3463.
23. Кукушкина Е. Л., Поляченко О. Г., Дудчик Г. П., Новиков Г. И. Термодинамическое исследование парообразования пятиоксида фосфора. // Журн. физ. химии. 1973. Т. 47. N 9. С. 2449-2453.

24. Казенас Е. К., Петров А. А., Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и диссоциации оксидов фосфора, мышьяка, сурьмы и висмута. М.: 1989. 21 с. Деп. в ВИНТИ 16.08.89 №5527-В89.
25. Фирсова Л. П., Несмеянов А. Н. Определение коэффициентов конденсации окислов лития, бериллия, бора, кремния и свинца. // Журн. физ. химии. 1960. Т. 34. N 12. С. 2719-2722.
26. Шорников С. И., Арчаков И. Ю., Шульц М. М. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств диоксида кремния. I. Определение состава газовой фазы и парциальных давлений молекулярных форм пара над диоксидом кремния. // Журн. общ. химии. 1998. Т. 68. N 8, С. 1233-1240.
27. Бондарь В. В., Лопатин С. И., Столярова В. Л. Термодинамические свойства системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ при высоких температурах. // Неорг. матер. 2005. Т. 41. N 4. С. 434-441.
28. Казенас Е. К., Цветков Ю. В. Термодинамика испарения оксидов. М.: ЛКИ. 2008. 480 с.
29. Рябин В. А., Остроумов М. А., Свит Т. Ф. Термодинамические свойства веществ. Справочник. 1977. Л.: «Химия». 392 с.
30. Волков В. В., Жереб Л. А., Каргин Ю. Ф. Система $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. // Журн. неорг. химии. 1983. Т. 28. N 4. С. 1002-1005.
31. Wignacourt J. P., Drache M., Conflant P., Boivin J. C. New phases in $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$ system. 1. Description of phase diagram. // J. Chem. Phys. 1991. V. 88. P. 1933-1938.
32. Бабицкий Н. А. Синтез и исследование свойств боратов, фосфатов и борофосфатов висмута (III). Диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук. Красноярск. 2014. 144 с.
33. Жереб В. П., Каргин Ю. Ф., Жереб Л. А., Миронова В. А., Скориков В. М. Стабильное и метастабильное равновесия в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-BiPO}_4$. // Неорганические материалы. 2003. Т. 39. № 8. С. 1-4.
34. Brixner L. H., Foris C. M. $\text{Bi}_5\text{PO}_{10}$ – a new bismuth phosphate. // Mater. Res. Bull. 1973. V. 8. P. 1311-1316.
35. Tiwari A. N., Subbarao E. C. Bismuth Phosphate Glasses. // J. Am. Ceram. Soc. 1970. V. 53. N 5. P. 258-261.

36. Feltz A., Morr A. Redox reactions in condensed oxide III Glass formation and properties in the $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ system. // *Non-Crystalline Solids*. 1985. V. 74. N 2. P. 313-324.
37. El-Adawy A. A. Effect of annealing temperature on the elastic properties of bismuth phosphate glasses. // *J. Mater. Sci. Lett.* 1996. V. 15. N 23. P. 2061-2064.
38. Stolyarova V. L., Shilov A. L., Lopatin S. I., Shugurov S. M. High-temperature mass spectrometric study and modeling of thermodynamic properties of binary glass-forming systems containing Bi_2O_3 . // *Rapid Comm. Mass Spectrom.* 2014. V. 28. N 7. P. 801–810.
39. Witkowska A., Rybicki J., Di Cicco A. EXAFS analysis of bismuth atom neighbourhood in reduced bismuth silicate glass. // *Phys. Chem. Glasses*. 2002. V. 43C. P. 124-127.
40. Witkowska A., Rybicki J., Di Cicco A. Structure of partially reduced bismuth–silicate glasses: EXAFS and MD study. // *J. Alloys Comp.* 2005. V. 401. N. 1. P. 135-144.
41. El Batal F. H. Gamma ray interaction with bismuth silicate glasses. // *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*. 2007. V. 254. N. 2. P. 243-253.
42. Rahman M., Hudon P.I., Jung I. A Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of the $\text{SiO}_2\text{-P}_2\text{O}_5$ System. // *Metall. Mater. Trans.* 2013. V. 44. N 4. P. 837-852.
43. Колесова В. А., Мальшиков А. Е. Исследование двухкомпонентных силикофосфатных и германофосфатных стёкол и кристаллов состава $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, $\text{P}_2\text{O}_5\text{-GeO}_2$ методом ИК спектроскопии. // *Физика и химия стекла*. 1984. Т. 10. N 6. С. 641-647.
44. Tien T-Y., Hummel F. The system $\text{P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. // *J. Am. Ceram. Soc.* 1962. V. 49. N 9. P. 422-424.
45. Витиня И. А., Лагздиня С. Е., Каула А. О., Игауне С. А. Синтез и физико-химические свойства силикофосфатных стёкол с тяжёлыми катионами. // *Неорганические стёкла, покрытия и материалы, сборник научных трудов*. 1985. С. 34-43.
46. Семёнов Г. А., Францева К. Е., Урих В. А. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения фосфатов свинца и висмута. // *Тезисы докладов шестой всесоюзной конференции по фосфатам «фосфаты-84», часть 1*. Алма-Ата. 1984. С. 202-203.

47. Денисова Л. Т., Чумилина Л. Г., Бабицкий Н. А., Жереб В. П., Денисов В. М. Теплоёмкость и термодинамические свойства оксидных соединений системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$. // Журн. СФУ. Серия «Химия». 2015. Т. 8. N. 1. С. 137-142.
48. Лопатин С.И., Семёнов Г.А. Процессы парообразования дифосфатов кремния и германия. // Журн. общ. химии. 1995. Т. 65. N 7. С. 1060-1063.
49. Stolyarova V. L., Shugurov S. M., Lopatin S. I., Emel'yanova K. A. Thermodynamic Properties of Silicate Glasses and Melts: IX.1 $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ System. // Russ. J. Gen. Chem. 2014. V. 84. N 3. P. 419-423.
50. Инграм М., Драуарт Дж. Применение масс-спектрометрии в высокотемпературной химии. // В сборнике «Исследования при высоких температурах». Пер. с англ. М.: ИЛ. 1962. С. 274-312.
51. Физические методы исследования неорганических веществ. Под ред. А. Б. Никольского. М.: Академия. 2006. С. 238-274.
52. Stolyarova V. L., Semenov G. A. Mass spectrometric study of the vaporization of oxide systems. Second revised edition with addenda, John Wiley & Sons Ltd. Chichester. 1994. 434 p.
53. Belton G.R., Fruechan R.J. The determination of activities by mass spectrometry. I. The liquid metallic system iron-nickel and iron-cobalt. // J. Phys. Chem. 1967. V. 71. N. 5. P. 1403-1409.
54. Neckel A, Wagner S. Massenspektrometrische Bestimmung thermodynamischer Aktivitäten in Drestoffsystemem. // Monat. Chem. 1969. Bd. 100. H. 2. S. 664-670.
55. Berkowitz J., Chupka W. A. Composition of vapours in equilibrium with salts at high temperatures. // Ann. N. Y. Acad. Sci. 1960. V. 79. art. 11. P. 1073-1078.
56. Paule R. C., Mandel J. Analysis of interlaboratory measurements on the vapour pressures of cadmium and silver. // Pure and Appl. Chem. 1972. V. 31. N. 3. P. 397-431.
57. Scheer M. D., Fine J. Enthalpies of sublimation and dissociation energies of the cesium halides. // J. Chem. Phys. 1962. V. 36. N. 9. P. 1647-1657.
58. Рид С. Дж. Б. Электронно-зондовый микроанализ и растровая электронная микроскопия в геологии. 2008. М: Техносфера. 232 с.
59. Клюев В. П., Черноусов М. А. Автоматический дилатометр с малым измерительным усилием. // Всес. Совещ. «Методы и приборы для точного

- дилатометрического исследования материалов в широком диапазоне температур». Тез. докл. Л., 1984. С. 53-54.
60. Аппен А. А. Химия стекла. Л.: Химия. 1970. 352 с.
61. Kittel C. Introduction to Solid State Physics. John Wiley & Sons. 1996. NY. USA.
62. Richert R. Heterogeneous dynamics in liquids: fluctuations in space and time. J. Phys. Condens. Matter. 2002. V. 14. N. 23. P. R703–R738.
63. Морачевский А. Г., Воронин Г. Ф., Гейдерих В. А. Электрохимические методы в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ «Академкнига». 2003. 334 с.
64. Гурвич Л. В., Караченцев Г. В., Кондратьев В. Н., Лебедев Я. А. и др. Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону. М.: Наука. 1974. 351 с.
65. Darken L.S. Application of the Gibbs-Duhem Equation to Ternary and Multicomponent Systems. // J. Am. Ceram. Soc. 1950. V. 72. N 7. P. 2909-2914.
66. Rahman M., Hudon P., In-Ho Jung. A Coupled Experimental Study and Thermodynamic Modeling of the SiO₂-P₂O₅ System. // Metall. Mater. Trans. B. 2013. V. 44B. P. 837-852.
67. Kohler F. Zur Berechnung der thermodynamischen Daten eines ternären Systems aus den Zugehörigen binären Systemen. M Chem. 1960. Bd. 91. H. 4. S. 739-740.
68. I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, Wang Shu Sheng. Thermochemical data of pure substances. 1993. VCH. Weinheim. P. 201-202.

Приложение А

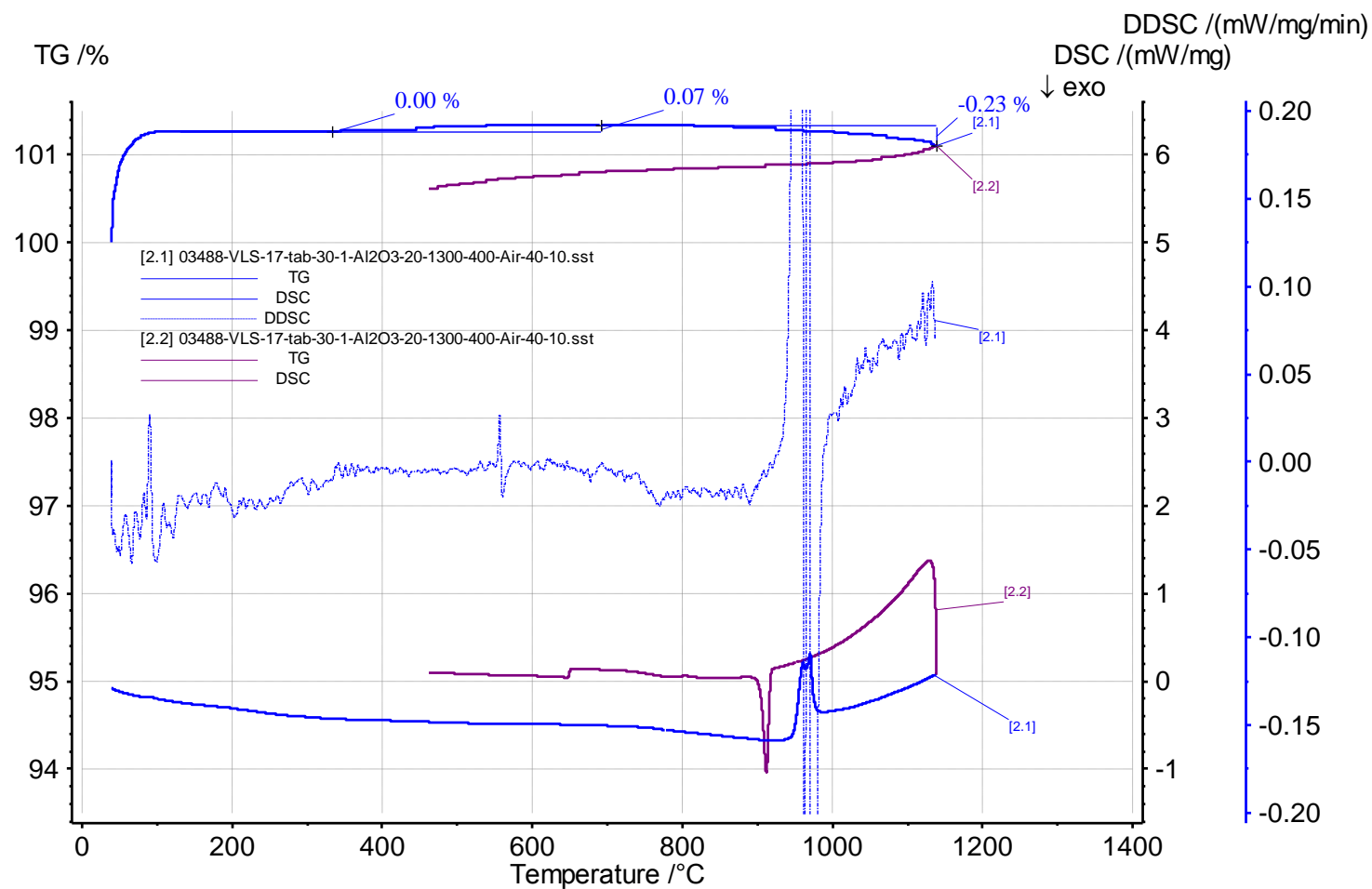
Комплексный термический анализ образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

В настоящей работе для определения температур и энтальпий плавления кристаллических образцов №№ 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26 и 27 системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ был проведён комплексный термический анализ указанных образцов. Номера полученных образцов и содержание оксидов в них приведены в табл. 5.

Перед термическим анализом образцы растирались в порошки с размерами частиц менее 100 мкм. Из порошков под давлением формировались таблетки, которые помещали в алундовые тигли и взвешивали. Комплексный термический анализ проводили при нагревании со скоростью 20 К в минуту в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха $5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3$ в минуту) в интервале температур от 313 К до 1673 К. Максимальную температуру нагревания каждого изученного образца подбирали экспериментально так, чтобы концентрации оксидов в образце не изменялись значительно после плавления из-за избирательного испарения компонентов расплава. Анализ выполнялся с использованием держателя образцов типа «TG+DSC» на установке комплексного термического анализа STA 429 CD фирмы NETZSCH. Температура регистрировалась платино-платинородиевыми термопарами. При анализе проводилось одновременное определение изменений массы образца в процентах от исходной массы навески (по кривым термогравиметрического анализа) и изменений энтальпии, сопровождающих фазовые переходы, которые были найдены по кривым дифференциальной сканирующей калориметрии.

На рис. А.1 представлены кривые термогравиметрического и дифференциального калориметрического анализа образца № 17 системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, полученные при нагревании образца № 17 в интервале температур от 313 К до 1413 К и охлаждении в температурном интервале от 1413 К до 733 К. На кривой термогравиметрического анализа в интервале температур от 953 К до 1413 К наблюдалась потеря 0.23 % массы таблетки от её исходной массы. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии при нагревании в интервале температур от 1197 К до 1261 К наблюдался эндотермический эффект с максимумом при температуре 1244 К.

Рисунок А.1. Кривые термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии, полученные при нагревании в интервале температур от 313 К до 1413 К и охлаждении в температурном интервале от 1413 К до 733 К таблетки образца № 17 со скоростью 20 К в минуту. Номер образца и содержания оксидов в нём приведены в табл. 5.



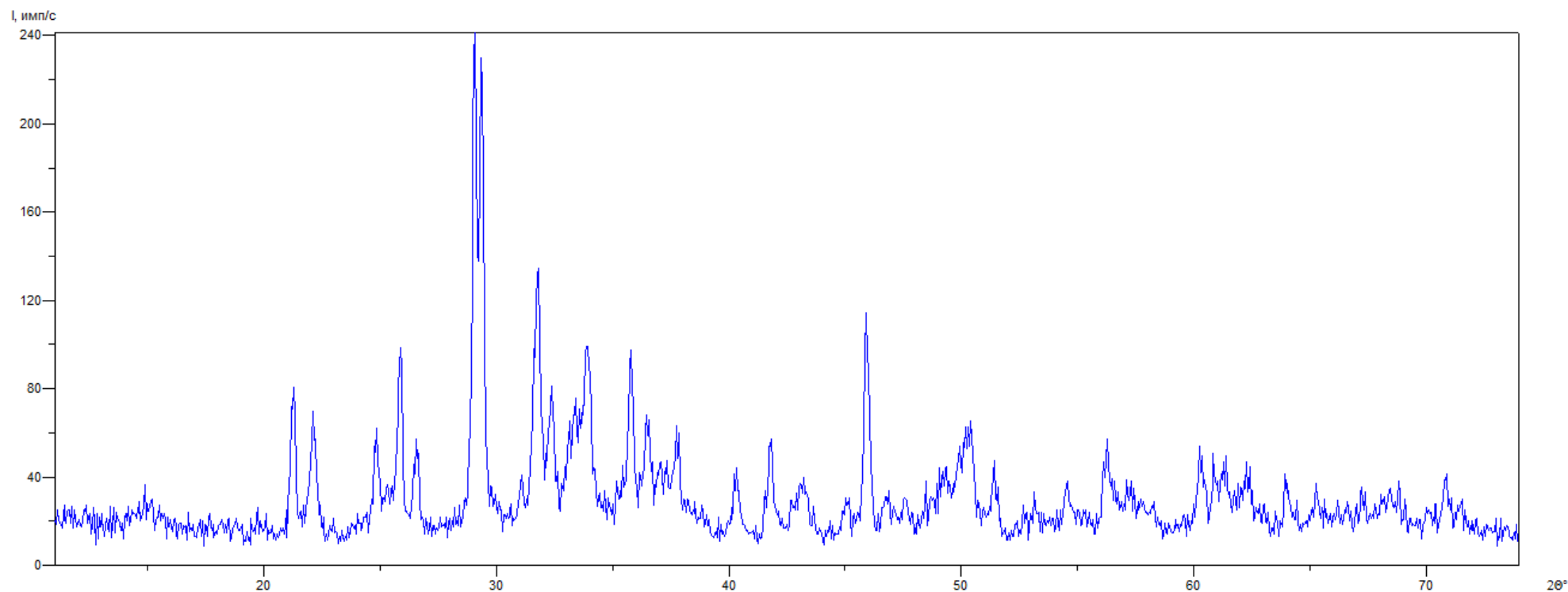
Приложение Б

Рентгеновский фазовый анализ образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

Для идентификации фаз в кристаллических образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ был впервые выполнен качественный рентгеновский фазовый анализ изученных образцов №№ 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 26 и 27 системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. Номера образцов исследуемой системы и содержания оксидов в них приведены в табл. 5.

Перед анализом образцы растирались в порошки на бесфоновой кремниевой подложке. Рентгеновский фазовый анализ проводили на дифрактометре ДРОН-6, оснащённом рентгеновской трубкой с кобальтовым анодом с длиной волны $\lambda \approx 1.79021 \text{ \AA}$, при напряжении 30 кВ и силе тока 25 мА, в диапазоне углов 2Θ от 10° до 80° . Дифрактограммы препаратов проб обрабатывались при помощи программного пакета PDWin-4.0 и международной картотеки JCPDS. На рис. Б.1 приведена дифрактограмма порошка образца № 17.

Рисунок Б.1. Дифракционная картина порошкообразного образца № 17. Номер образца и содержание оксидов в нём приведены в табл. 5. Фазовый состав данного образца, определённый по дифрактограмме, следующий: доминирующая фаза: BiPO_4 ; фаза, содержание которой не превышает 10 %: $\text{Bi}_4(\text{SiO}_4)_3$.



Приложение В

Результаты масс-спектрометрического изучения процессов испарения образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$

В табл. В.1 приведены измеренные в настоящей работе методом высокотемпературной масс-спектрометрии величины интенсивностей ионных токов Bi^+ , полученные при ионизации атомарного висмута в масс-спектрах пара над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и над индивидуальным Bi_2O_3 при температуре 950 К.

Таблица В.1. Величины интенсивностей ионных токов Bi^+ , полученные при ионизации атомарного висмута в масс-спектрах пара над образцами системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ и над индивидуальным Bi_2O_3 при температуре 950 К.

NN образца*	Содержание оксидов, мол. %			Интенсивности ионных токов Bi^+	
	Bi_2O_3	P_2O_5	SiO_2	Исследуемый образец	Стандарт Bi_2O_3
1	2	3	4	5	6
15	26.8	41.9	31.2	1.4	36.0
				1.7	48.0
				3.0	51.0
				3.0	51.0
				2.4	57.0
				2.7	63.0
				3.9	66.0
				3.9	69.0
16	39.0	42.9	18.1	9.0	130.0
				11.0	140.0
				10.0	150.0
				9.0	160.0
				9.0	110.0
				8.0	110.0
				6.6	130.0
				9.0	150.0
				9.0	140.0

Продолжение табл. В.1

1	2	3	4	5	6
17	50.6	41.7	7.7	25.0	570.0
				25.0	720.0
				31.0	720.0
				29.0	660.0
				24.0	630.0
				23.0	660.0
				28.0	660.0
				26.0	660.0
18	45.7	37.5	16.8	11.0	170.0
				11.0	220.0
				13.0	230.0
				12.0	200.0
				9.0	170.0
				9.0	160.0
				8.0	160.0
				8.0	170.0
19	68.2	17.1	14.7	20.0	210.0
				21.0	270.0
				24.0	280.0
				26.0	320.0
				30.0	330.0
				30.0	340.0
				29.0	320.0
				28.0	300.0
20	72.7	12.8	14.5	51.0	430.0
				63.0	440.0
				66.0	530.0
				72.0	540.0
				60.0	430.0
				48.0	420.0
				45.0	360.0
21	83.0	6.3	10.7	140.0	630.0
				140.0	630.0
				150.0	690.0
				160.0	720.0
				170.0	750.0
				160.0	720.0
				160.0	690.0
22	45.2	26.6	28.2	0.8	18.0
				0.7	13.0
				0.8	18.0

Продолжение табл. В.1

1	2	3	4	5	6
23	40.3	19.4	40.3	0.5 0.7 0.4 0.6	10.0 11.0 9.9 10.0
24	35.9	18.2	46.0	0.4 0.4 0.6 0.6	7.5 8.1 11.0 12.0
25	58.1	13.3	28.7	2.1 2.1 2.1 1.8	27.0 25.0 24.0 22.0
26	68.0	8.0	24.0	23.0 23.0 25.0 25.0 11.0 12.0	270.0 320.0 380.0 420.0 177.0 204.0
27	78.4	6.2	15.4	14.0 16.0 17.0 27.0 29.0	69.0 90.0 102.0 111.0 120.0
28	83.1	4.2	12.7	3.6 4.2 4.5 6.0 6.3 7.5 9.0	20.0 22.0 28.0 30.0 36.0 39.0 42.0
29**	29.8	70.2	0.0	0.6 0.6 0.7 0.7	11.0 11.0 12.0 12.0
30	29.8	67.3	3.0	0.8 0.7 0.5 0.7	15.0 15.0 11.0 14.0
31	28.0	64.4	7.6	0.6 0.7 0.7 0.6	11.0 13.0 13.0 10.0

Продолжение табл. В.1

1	2	3	4	5	6
32	27.3	61.6	11.1	0.6	12.0
				0.8	13.0
				0.7	13.0
				0.6	12.0

* Номера образцов исследуемой системы и содержания оксидов в них
приведены в табл. 5.

** $P_4O_{10}^+$ - 2.1; $P_3O_7^+$ - 1.4

Приложение Г

Пересчёт активностей Bi_2O_3 кристаллических образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ от температуры 950 К до 1273 К

Пересчёт активностей Bi_2O_3 кристаллических образцов системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ проводился по формуле, отражающей температурную зависимость активности компонента:

$$\frac{d \ln a_i}{dT} = -\frac{H_i - H_i^o}{RT^2}, \quad (39)$$

где a_i – активность компонента i , T – абсолютная температура, $H_i - H_i^o \equiv \Delta H_i^M$ – парциальная молярная энтальпия смешения компонента i , H_i – парциальная молярная энтальпия компонента i в растворе, H_i^o – молярная энтальпия чистого вещества i , где i – это Bi_2O_3 .

Теплоёмкость образцов трёхкомпонентной системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ рассчитана по методу Неймана-Коппа, согласно которому теплоёмкость образцов сложной системы принимается равной сумме теплоёмкостей компонентов, составляющих систему.

Выражения для парциальной молярной энтальпии и молярной энтальпии индивидуального вещества i в приближении Неймана-Коппа будут иметь вид:

$$H_i = \int_{T_1}^{T_{пл}} C_p^{мс} dT + \Delta H_{i,пл} + \int_{T_{пл}}^{1273K} C_p^{жс} dT, \quad (40)$$

$$H_i^o = \int_{T_1}^{1003K} C_p^{мс} dT + \Delta H_i^o_{\phi n} + \int_{1003K}^{1098K} C_p^{мс} dT + \Delta H_i^o_{пл} + \int_{1098K}^{1273K} C_p^{жс} dT, \quad (41)$$

где $C_p^{тв}$, $C_p^{жс}$ – теплоёмкости Bi_2O_3 в твёрдой и жидкой фазах, $T_{пл}$ – температура плавления образца системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, 1003 К – температура фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ Bi_2O_3 , 1098 К – температура плавления Bi_2O_3 [29], $\Delta H_{i,пл}$ – парциальная молярная энтальпия плавления Bi_2O_3 , $\Delta H_i^o_{пл}$ – молярная энтальпия плавления индивидуального Bi_2O_3 , $\Delta H_i^o_{\phi n}$ – молярная энтальпия фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ индивидуального Bi_2O_3 .

С учётом уравнений (2) и (3) получено следующее выражение для определения величины парциальной молярной энтальпии смешения Bi_2O_3 :

$$H_i - H_i^o = \int_{1098K}^{T_{пл}} C_p^{мс} dT + \int_{T_{пл}}^{1098K} C_p^{жс} dT + \Delta H_{i_{пл}} - \Delta H_{i_{пл}}^o - \Delta H_{i_{фн}}^o. \quad (42)$$

Для того, чтобы найти активность Bi_2O_3 в расплавах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$ при температуре 1273 К, уравнение (1) было проинтегрировано по температуре от 950 К до 1273 К с учётом того, что парциальная молярная энтальпия растворения не зависит от температуры:

$$\ln \frac{a_{1273K}}{a_{950K}} = \frac{H_i - H_i^o}{R} \left(\frac{1}{1273} - \frac{1}{950} \right). \quad (43)$$

Для определения парциальной молярной энтальпии плавления Bi_2O_3 в образцах системы $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$, получена зависимость энтальпии плавления образцов $\Delta H_{пл}$ (в кДж/моль) от мольной доли Bi_2O_3 (x_i) в них:

$$\Delta H_{пл} = -131.25725x_i^3 + 123.51563x_i^2 + 19.28585x_i - 7.05248, \quad (44)$$

$$\Delta H_{пл} = 14.295x_i^2 + 32.9865x_i - 4.9361. \quad (45)$$

Уравнения (6) и (7) выведены для постоянных отношений мольных долей SiO_2 и P_2O_5 , соответственно равных 1 и 3. Известно, что парциальная молярная энтальпия плавления Bi_2O_3 – это производная от энтальпии плавления образцов по концентрации Bi_2O_3 .

$$\Delta H_{i_{пл}} = -393.77175x_i^2 + 247.03126x_i + 19.28585, \quad (46)$$

$$\Delta H_{i_{пл}} = 28.59x_i + 32.9865. \quad (47)$$

Выражение температурной зависимости теплоёмкости твёрдого и расплавленного Bi_2O_3 приведено в справочнике (в Дж/моль·К) [29]:

$$C_p^{мс} = 103.58 + 33.49 \cdot 10^{-3} T, \quad (48)$$

$$C_p^{жс} = 149.5. \quad (49)$$

Аналогичные значения термодинамических свойств Bi_2O_3 приведены в справочнике [68]. Ср для расплавленного Bi_2O_3 (выше температуры 1098 К) равна 179.91 Дж/моль·К. При температуре 1000 К Ср Bi_2O_3 равна 137.07 в [29] и 133.94 Дж/моль·К в [68]. Энтальпия фазового перехода $\alpha \rightarrow \delta$ и энтальпия плавления индивидуального Bi_2O_3 равны 41.4 и 16.7 кДж/моль соответственно в [29] и 31.5 и 16.7 кДж/моль в [68].